

Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für NdFeB-Magnete

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Tobias Elwert

aus Holzminden

genehmigt von der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften der

Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 20. April 2015

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Hans-Jürgen Gursky

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann

Mitberichterstatter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling des Instituts für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der Technischen Universität Clausthal von Mai 2011 bis November 2014. Für die Finanzierung der Forschungsarbeiten im Rahmen des Verbundforschungsprojektes „Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtrieben – MORE (Motor Recycling)“ mit dem Förderkennzeichen 03X4622 danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit bedanke ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch danke ich für die Bereitschaft, das Koreferat zu übernehmen. Für meine fachliche Ausbildung danke ich neben Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann vor allem Dr. Thomas Schirmer vom Lehrstuhl für Mineralogie, Geochemie und Salzlagerstätten der TU Clausthal. Mein Dank gilt ebenfalls allen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Rohstoffaufbereitung und Recycling. Besonders hervorheben möchte ich Dr.-Ing. Volker Vogt, Dr.-Ing. Jörg Kähler, Petra Sommer, Friederike Schubert, Heike Cicholewski und Katja Geyer.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinen überdurchschnittlich engagierten Studien-, Diplom- und Masterarbeitern Dipl.-Ing. Mark Judas, M. Sc. Roberto Stollmaier, M. Sc. Florian Schmidt, cand.-Ing. Sabrina Schwarz, M. Sc. Felix Römer sowie M. Sc. Tatiana Kalinina. Darüber hinaus danke ich Miriam Padrock für die sprachliche Korrektur meiner Dissertation.

Abschließend danke ich den Projektpartnern für die sehr konstruktive Zusammenarbeit während der gesamten Projektlaufzeit.

Inhaltsverzeichnis

<i>Danksagung</i>	<i>1</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>2</i>
<i>Symbolverzeichnis</i>	<i>6</i>
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	<i>8</i>
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>11</i>
<i>Tabellenverzeichnis</i>	<i>17</i>
1 Einleitung	19
2 Stand der Kenntnis	21
2.1 Seltene Erden	21
2.1.1 Physikalische Eigenschaften der Seltenen Erden.....	23
2.1.1.1 Aperiodische physikalische Eigenschaften der Lanthanoide	24
2.1.1.2 Periodische physikalische Eigenschaften der Lanthanoide	25
2.1.2 Chemische Eigenschaften der Seltenen Erden	27
2.1.2.1 Aperiodische chemische Eigenschaften	27
2.1.2.2 Periodische chemische Eigenschaften.....	27
2.1.2.3 Anorganische Verbindungen.....	29
2.1.3 Vorkommen	33
2.1.3.1 Häufigkeit	33
2.1.3.2 Mineralogie	34
2.1.3.3 Lagerstätten.....	37
2.1.3.3.1 Lagerstätten primären Ursprungs.....	39
2.1.3.3.2 Lagerstätten sekundären Ursprungs	40
2.1.3.4 Ressourcen und Reserven	41
2.1.4 Gewinnung.....	43
2.1.4.1 Bergbau	43
2.1.4.1.1 Tagebau.....	43
2.1.4.1.2 Untertägiger Abbau.....	43
2.1.4.1.3 In-situ-Verfahren	44
2.1.4.2 Aufbereitung	44
2.1.4.3 Nasschemische Aufschlüsse.....	46
2.1.4.3.1 Bastnäsit.....	46
2.1.4.3.2 Monazit	47
2.1.4.3.3 Andere Minerale	48
2.1.4.4 Direkte Chlorierung	48

2.1.4.5 Trennung	50
2.1.4.5.1 Fraktionierte Kristallisation	51
2.1.4.5.2 Fraktionierte Fällung	51
2.1.4.5.3 Trennung durch Änderung der Oxidationsstufe.....	52
2.1.4.5.4 Ionenaustausch.....	52
2.1.4.5.5 Solventextraktion	53
2.1.4.6 Gewinnung der Metalle.....	56
2.1.4.6.1 Grundlagen	57
2.1.4.6.2 Metallothermie.....	60
2.1.4.6.3 Schmelzflusselektrolyse.....	63
2.1.4.7 Umweltaspekte.....	65
2.1.5 Verwendung.....	66
2.1.6 Markt	67
2.1.6.1 Produktion.....	67
2.1.6.2 Preise.....	68
2.1.7 Recycling	71
2.2 Gesinterte NdFeB-Magnete	72
2.2.1 Herstellung	73
2.2.2 Verwendung.....	74
2.2.3 Recycling.....	76
2.2.3.1 Direkte Wiederverwendung	76
2.2.3.2 Wiederverwendung der Magnetlegierung nach Wasserstoffversprödung	77
2.2.3.3 Hydrometallurgische Recyclingverfahren	78
2.2.3.4 Pyrometallurgische Recyclingverfahren	79
2.2.3.4.1 Elektroschlacke-Umschmelzen.....	79
2.2.3.4.2 Flüssigmetallextraktion.....	80
2.2.3.4.3 Glasschlackenmethode.....	80
2.2.3.4.4 Direktschmelzen	80
2.2.3.5 Gasphasenextraktion	81
2.3 Ausgewählte Grundlagen der Hydrometallurgie	82
2.3.1 Eisenfällungen	82
2.3.2 Cobaltfällungen	85
2.3.3 Seltenerdfällungen	87
2.3.4 Trennung von Seltenen Erden mittels Solventextraktion.....	88
2.3.4.1 Extraktionsmittel.....	88
2.3.4.1.1 Kationenaustauscher	88
2.3.4.1.2 Chelatkomplexbildner.....	91
2.3.4.1.3 Neutrale Extraktionsmittel	92
2.3.4.1.4 Anionenaustauscher	93

2.3.4.1.5 Synergetische Solventextraktionssysteme	95
2.3.4.2 Prozessdesign und Equipment.....	95
2.3.4.2.1 Prozessdesign.....	95
2.3.4.2.2 Equipment.....	97
3 Material und Methoden.....	104
3.1 Analytik.....	104
3.2 Material.....	104
3.2.1 Magnetschrott	104
3.2.2 Chemikalien.....	106
3.3 Versuchsdurchführungen.....	106
3.3.1 Laugungen und Fällungen	106
3.3.2 Solventextraktion	107
3.3.2.1 Batchversuche	107
3.3.2.2 Mixer-Settler-Anlage	108
4 Ergebnisse und Diskussion	109
4.1 Laugung	110
4.1.1 Laborversuche mit Salzsäure an oxidiertem Magnetpulver.....	110
4.1.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Laugung von oxidiertem Magnetpulver	113
4.1.1.2 Einfluss der Laugedauer auf die Laugung von oxidiertem Magnetpulver	113
4.1.2 Laborversuche mit Schwefelsäure an oxidiertem Magnetpulver	114
4.1.3 Fazit	116
4.1.4 Technikumsversuche	116
4.2 Reinigung der Lösung.....	118
4.2.1 Fällung des Eisens als Eisen(III)-oxidhydroxid	119
4.2.1.1 Laboruntersuchungen.....	119
4.2.1.2 Technikumsversuche.....	123
4.2.1.3 Fazit	125
4.2.2 Cobaltfällung	126
4.3 Seltenerd-fällungen	128
4.3.1 Oxalatfällung	128
4.3.2 Fraktionierte Fällung.....	131
4.3.3 Fazit Verfahren 1 & 2	131
4.4 Trennung mittels Solventextraktion.....	134
4.4.1 Extraktionsmittelauswahl.....	135
4.4.1.1 Saure Extraktionsmittel.....	135
4.4.1.1.1 D2EHPA und PC-88A	135

4.4.1.1.2	Versatic Acid 10	139
4.4.1.2	Tri-n-butylphosphat (TBP)	141
4.1.1.4	Fazit	145
4.4.2	Prozessauslegung mit PC-88A	146
4.4.2.1	Phasenzusammensetzungen	147
4.4.2.2	Extraktion	147
4.4.2.2.1	Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes	147
4.4.2.2.2	McCabe-Thiele-Diagramm für die Extraktion von Dysprosium	148
4.4.2.2.3	Übertragung der Extraktion auf die Mixer-Settler-Anlage	151
4.4.2.3	Waschen.....	154
4.4.2.4	Strippen.....	156
4.4.2.5	Fazit Verfahren 3	158
5	<i>Bilanzierung der Verfahren</i>	<i>161</i>
5.1	Laugung, Eisen- und Cobaltfällung.....	161
5.2	Rückgewinnung der Seltenerdelemente	162
6	<i>Zusammenfassung und Ausblick.....</i>	<i>164</i>
	<i>Literaturverzeichnis</i>	<i>170</i>

Symbolverzeichnis

α	Trennfaktor
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$
A	Anion
aq	in wässriger Lösung, von lat. „aqua“ Wasser
β -Faktor	stöchiometrischer Faktor
B	Remanenz
$(BH)_{\max}$	Energiedichte von Dauermagneten
c	Konzentration, von engl. „concentration“
ΔG^0	freie Standardbildungsenthalpie
ε_0	Normalpotential
e^-	Elektron
%E	prozentuale Extraktion
H	magnetische Koerzitivfeldstärke
HA	einprotonige Säure
HR	Kationenaustauscherharz in der H^+ -Form
k	Gleichgewichtskonstante
Ln^{3+}	dreiwertiges Lanthanoidion
M	Metall
org	in organischer Lösung
p	Druck, von engl. „pressure“
s	fest, von engl. „solid“
t	Zeit
T	Temperatur

T_s	Schmelzpunkt
V	Volumen
x	Partikeldurchmesser
X	Halogenid
Y	Chalkogenid
Z	Pentelid oder Ordnungszahl

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Antiblockiersystem
AP	axial field die-pressing
BGS	British Geological Survey
CD	compact disc
CIS	Commonwealth of Independent States
conc	concentrate
cond	conductive
D2EHPA	Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
DVD	digital video disc
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ESP	Elektronisches Stabilitätsprogramm
F-AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
FOB	free on board
GUS	Gemeinschaft Unabhängiger Staaten
HAST	highly accelerated stress test
HDD	hard disk drive
HFSE	high field strength elements
HM	heavy minerals
IC	Ionenchromatographie
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kgpt	kilogramm per tonne

LCD	liquid crystal display
LSE	leichte Seltene Erden
LSEO	leichte Seltenerdoxide
mag	magnetic
MORE	Motor Recycling, Kurzbezeichnung für das Forschungsprojekt „Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrantrieben“
MRI	magnetic resonance imaging
NMR	nuclear magnetic resonance
non cond	non conductive
non mag	non magnetic
P 507	Markenname für Di-(2-ethylhexyl)phosphonsäure des Herstellers Shanghai Rare-earth Chemical Co.,Ltd
PC-88A	Markenname für Di-(2-ethylhexyl)phosphonsäure des Herstellers DAIHACHI Chemical Industry Co., Ltd
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PXRD	powder X-ray diffraction
RE	rare earth
REE	rare earth element
REO	rare earth oxide
SE	Seltene Erden
SEO	Seltenerdoxid
SKW	Schwerlastkraftwagen
SSE	schwere Seltene Erden
SSEO	schwere Seltenerdoxide
TBP	Tributylphosphat

TOPO	Trioctylphosphinoxid
TP	transverse field die-pressing
TS	Trockensubstanz
UdSSR	Union der Sozialistischen Sowjetrepubliken
UNEP	United Nations Environment Programme
USA	United States of America
USGS	United States Geological Survey
UV	ultraviolett

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Seltene Erden und ihre Position im Periodensystem [3]	21
Abbildung 2: Atom- und Ionenradien der Seltenerdelemente [3]	25
Abbildung 3: Relative Häufigkeit der Elemente in der kontinentalen Erdkruste als Funktion der Ordnungszahl [10].....	33
Abbildung 4: Globale Verteilung von Seltenerdorkommen, -lagerstätten und -minen [6]	37
Abbildung 5: Typische Aufbereitungsverfahren für Schwermineralsande [8].....	45
Abbildung 6: Vereinfachtes Fließbild für die Gewinnung von Bastnäsit aus der Mine Mountain Pass [8]	45
Abbildung 7: Schematische Darstellung des Chlorierungs ofens der Goldschmidt AG [5]	49
Abbildung 8: Vereinfachtes Fließbild der Shanghai Yue Long Chemical Plant [14]	55
Abbildung 9: AS Megeon-Prozess zur Produktion hochreinen Yttriumoxids [14].....	56
Abbildung 10: Freie Standardbildungsenthalpien der Seltenerdoxide [15]	57
Abbildung 11: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Oxide [15].....	58
Abbildung 12: Freie Standardbildungsenthalpien der Seltenerdchloride [15]	58
Abbildung 13: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Chloride [15]	59
Abbildung 14: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Fluoride [15].....	59
Abbildung 15: Marktanteil verschiedener Anwendungen von Seltenen Erden nach Verbrauch (links) und Wert (rechts) im Jahr 2008 [6].....	66
Abbildung 16: Weltweite Produktion von Seltenerdoxid en [17]	68
Abbildung 17: Verlauf des Preises für Neodymoxid in den letzten Jahren [21]	69
Abbildung 18: Verlauf des Preises für Dysprosiumoxid in den letzten Jahren [21]	70
Abbildung 19: Verlauf des Preises für Terbiumoxid in den letzten Jahren [21]	70
Abbildung 20: Entwicklung der Energiedichten $(BH)_{\max}$ von Dauermagneten und deren Potential [26]	72
Abbildung 21: Herstellung von Seltenerd magneten [26]	74
Abbildung 22: Wichtige Anwendungsbereiche von NdFeB-Magneten sowie deren Anteil an der Gesamtproduktion für 2003 und 2008 [1].....	75

Abbildung 23: Stabilitätsbereiche von Eisen(III)hydroxid, Eisen(III)-oxidhydroxid, Jarosit und Hämatit in 0,5 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung [24]	83
Abbildung 24: Fällungsbereiche wichtiger Metallhydroxide [42]	85
Abbildung 25: Fällungsbereiche wichtiger Metallsulfide [42]	85
Abbildung 26: Strukturformeln von D2EHPA (links) und PC-88A/P507 (rechts) [54]	88
Abbildung 27: Struktur von Versatic Acids ($R_1 + R_2 = C_7$, Versatic 10; $R_1 + R_2 = C_6 - C_8$, Versatic 911) [61]	90
Abbildung 28: pH-Abhängigkeit der Extraktion von Lanthanoiden und Yttrium (0,05 M) aus chloridischer Lösung mit (a) Cekanioic Acid (0,56 M), (b) Naphthenic Acid (0,50 M), (c) Neo-Heptanioc Acid (0,73 M) und (d) Versatic Acid 10 (0,56 M) in Dodecan [62]	91
Abbildung 29: Struktur von Tributylphosphat [54]	92
Abbildung 30: Verteilungskoeffizienten von Seltenerdinitraten (480 g REO/L): a) TBP mit 50 % Kerosin; b) Di-n-heptylsulfoxid (1 Mol/L) in 1,2-Dichlorobenzen [7]	92
Abbildung 31: Struktur von Aliquat 336; Mischung quartärer Ammoniumverbindungen mit Alkylketten (R) von $C_8 - C_{10}$ [54]	94
Abbildung 32: Verteilungskoeffizienten für Aliquat 336 Systeme: a) Aliquat 336 im System Solvesso/Nitrat; b) Aliquat 336 im System Xylen/Thiocyanat [7]	94
Abbildung 33: Generelles Design eines industriellen Solventextraktionsprozesses zur Trennung zweier Gruppen von Seltenerdelementen oder zwei Seltenerdelementen	95
Abbildung 34: Vereinfachtes Fließbild einer Gegenstromextraktion [14]	96
Abbildung 35: Generelles Design eines industriellen Solventextraktionsprozesses zur Trennung zweier Gruppen von Seltenerdelementen oder zwei Seltenerdelementen mit partiellem Rückfluss der Stripplösung	97
Abbildung 36: Einfaches Mixer-Settler-Design [66]	98
Abbildung 37: Blick in einen Mixer-Settler im Technikumsmaßstab (Durchfluss: 90 L/h) [66] ..	98
Abbildung 38: A) Gepulste Siebplattensäule; B) Säule mit sich auf und ab bewegenden Siebplatten [65]	100
Abbildung 39: Gepulste Säule im Labormaßstab (links) und in La Hague (rechts) [66]	100
Abbildung 40: Zentrifugalkontaktor mit ringförmigem Design entwickelt vom Argonne National Lab [66]	102
Abbildung 41: Zentrifugalkontaktor im Labormaßstab [66]	102

Abbildung 42: Unbeschichtete, nicht aufmagnetisierte NdFeB-Produktionsschrotte des Projektpartners Vacuumschmelze GmbH & Co. KG gemischt mit unbeschichteten, entmagnetisierten Magneten aus Siemens- und Daimlermotoren	105
Abbildung 43: Aufbau einer vierstufigen Gegenstromextraktion bestehend aus vier MSU-0,5 Mixer-Settler-Einheiten.....	108
Abbildung 44: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der entwickelten hydrometallurgischen Recyclingprozesse für NdFeB-Magnete. Die Oxalate lassen sich durch Glühen bei 900 °C in die Oxide umwandeln, die Doppelsulfate mit heißer, konzentrierter Natronlauge in die Hydroxide.....	109
Abbildung 45: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 6 M HCl für 60 Minuten bei 80 °C	111
Abbildung 46: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 9 M HCl für 60 Minuten bei 80 °C	111
Abbildung 47: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 12 M HCl für 60 Minuten bei 80 °C	112
Abbildung 48: Löslichkeit von Eisen(II)chlorid in Abhängigkeit von Temperatur und Salzsäurekonzentration [49].....	112
Abbildung 49: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feststoffkonzentration von 200 g/L und einer Laugedauer von 60 Minuten	113
Abbildung 50: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 10 % H ₂ SO ₄ für 60 Minuten bei 80 °C	114
Abbildung 51: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 15 % H ₂ SO ₄ für 60 Minuten bei 80 °C	115
Abbildung 52: Löslichkeit einiger Metallsulfate (a) und Seltenerdsulfate (b) in Abhängigkeit der Temperatur [49][67]	115
Abbildung 53: Löslichkeit von Eisen(II)sulfat in Abhängigkeit der Temperatur und Schwefelsäurekonzentration [49].....	116

Abbildung 54: Fällverhalten der metallischen Elemente der Magnetlegierung bei Zugabe von Oxalsäure in salzsaure Laugelösung. Die Lösung wurde hergestellt, indem oxidiertes Magnetpulver bei einer Feststoffkonzentration von 175 g/L in 6 M HCl bei einer Temperatur von 80 °C für 60 Minuten gelaugt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Seltenen Erden bevorzugt vor Eisen und Cobalt ausfallen.....	118
Abbildung 55: Fällverhalten der metallischen Elemente der Magnetlegierung bei Zugabe von Natriumsulfat in salzsaure Laugelösung. Die Lösung wurde hergestellt, indem oxidiertes Magnetpulver bei einer Feststoffkonzentration von 87,5 g/L in 3 M HCl bei einer Temperatur von 80 °C für 60 Minuten gelaugt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass die leichten Seltenen Erden bevorzugt vor den schweren ausfallen.....	118
Abbildung 56: PXRD-Diagramm von Akaganeit, der aus chloridischer Lösung ausgefällt wurde	120
Abbildung 57: PXRD-Diagramm von Goethit, der aus sulfathaltiger Lösung ausgefällt wurde.	120
Abbildung 58: Versuchsanordnung der Technikumsanlage zur Akaganeitfällung (rechter Reaktor)	124
Abbildung 59: Blick in den Reaktor während der Akaganeitfällung.....	125
Abbildung 60: Verteilung von H_2S , HS^- und S^{2-} in Abhängigkeit des pH-Wertes [51]	126
Abbildung 61: Cobaltrestkonzentration in Abhängigkeit der Zugabe von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ bei pH 4	127
Abbildung 62: Fällverhalten der Seltenen Erden in Abhängigkeit des β -Faktors für Oxalsäure-Dihydrat ausgehend von einer Gesamtseltenerdkonzentration von 33,3 g/L	128
Abbildung 63: Fällverhalten der Seltenen Erden in Abhängigkeit des β -Faktors für Natriumoxalat ausgehend von einer Gesamtseltenerdkonzentration von 33,3 g/L bei pH 4.....	128
Abbildung 64: Fällverhalten der Seltenen Erden in Abhängigkeit des β -Faktors für Natriumsulfat ausgehend von einer Gesamtseltenerdkonzentration von 33,3 g/L bei pH 4.....	131
Abbildung 65: Phasendiagramm für das System Neodym-Dysprosium [71].....	132
Abbildung 66: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M D2EHPA in Escaid 120 und 3 Vol.-% TBP bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s	136
Abbildung 67: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M PC-88A in Escaid 120 und 5 Vol.-% 1-Decanol bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s.....	137

Abbildung 68: Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M D2EHPA in Escaid 120 und 3 Vol.-% TBP bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s	138
Abbildung 69: Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M PC-88A in Escaid 120 und 5 Vol.-% 1-Decanol bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s	138
Abbildung 70: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% Versatic Acid 10 in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s	140
Abbildung 71: Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.% Versatic Acid 10 in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s	140
Abbildung 72: Einfluss der Nitratkonzentration auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s	141
Abbildung 73: Trennfaktoren in Abhängigkeit der Nitratkonzentration für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s	142
Abbildung 74: Einfluss der Seltenerdkonzentration auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1, einer Kontaktzeit von 300 s und einer Nitratkonzentration von 14,4 Mol/L	143
Abbildung 75: Trennfaktoren in Abhängigkeit der Seltenerdkonzentration für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1, einer Kontaktzeit von 300 s und einer Nitratkonzentration von 14,4 Mol/L	144
Abbildung 76: Abschätzung des Solventextraktionsprozesses zur Trennung von Tb und Dy von Pr und Nd [72]	146
Abbildung 77: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb bei einem Phasenverhältnis A:O = 2,5:1 und einer Kontaktzeit von 60 s	148
Abbildung 78: Extraktionsisothermen für Dy bei pH 1, pH 1,2 und pH 1,5 bei einer Modifikonzentration von 5 Vol.-% 1-Decanol	149

Abbildung 79: McCabe-Thiele-Diagramm für die vollständige Extraktion von Dy bei pH 1.....	149
Abbildung 80: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb bei einem Phasenverhältnis A:O = 3:1, einer Kontaktzeit von 60 s und einer Modifikonzentration von 5 Vol.-% 1-Decanol.....	150
Abbildung 81: : Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb bei einem Phasenverhältnis A:O = 3:1, einer Kontaktzeit von 60 s und einer Modifikonzentration von 10 Vol.-% 1-Decanol.....	150
Abbildung 82: Seltenerdkonzentrationen und pH-Werte in allen vier Stufen im Verlauf des Extraktionsexperimentes.....	153
Abbildung 83: McCabe-Thiele-Diagramm für ein vollständiges Auswaschen von Nd bei pH 0,1	155
Abbildung 84: McCabe-Thiele-Diagramm für ein vollständiges Strippen von Dy mit 5 M HCl	157
Abbildung 85: Verfahrensfliessbild für die Trennung von Tb und Dy von Pr und Nd mit PC-88A. Ein Recycling des Waschraffinats ist bisher nicht untersucht worden.	158
Abbildung 86: Wesentliche Stoffströme sowie ungefähre Konzentrationen von Eisen, Cobalt und den Seltenerdelementen in den ersten drei Prozessschritten der entwickelten Recyclingprozesse	162

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration der Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan [5]	23
Tabelle 2: Elektronenkonfiguration der Elemente von Cer bis Lutetium [5]	23
Tabelle 3: Elektronenkonfiguration der dreiwertigen Lanthanoide [5]	23
Tabelle 4: Wichtige physikalische Eigenschaften der Seltenen Erden [5][8]	24
Tabelle 5: Farben der Lanthanoidionen in wässriger Lösung [5]	26
Tabelle 6: Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Seltenen Erden in Verbindungen. Die beständigsten Oxidationsstufen sind fett; eingeklammerte Zweiwertigkeiten treten nur bei verdünnten festen Lösungen von SEX_2 in Erdalkalihalogeniden MX_2 , kursiv gedruckte Wertigkeiten nicht in wässriger Lösung, sondern nur in Feststoffen bzw. Komplexen auf [5].	27
Tabelle 7: Normalpotentiale ε_0 der Seltenerdelemente in Volt bei pH 0 [5]	28
Tabelle 8: Seltenerdgehalt (in % des SEO Gesamtgehaltes) typischer Seltenerdminerale nach Ländern [7].	36
Tabelle 9: Schlüsselcharakteristika und Beispiele wichtiger Seltenerdlagerstättentypen. Einige aufgelistete Lagerstätten können in mehr als eine Lagerstättenklasse fallen [6].	38
Tabelle 10: Preise wichtiger Seltenerdmetalle und -oxide Anfang Februar 2014. Reinheit mind. 99 %, Basis FOB China [20].	69
Tabelle 11: Typische Dysprosiumgehalte von NdFeB-Magneten für verschiedene Anwendungen [25]	73
Tabelle 12: Vergleich von Prozessen zur Eisenfällung [42]	83
Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des oxidierten Magnetpulvers für die Laborversuche	105
Tabelle 14: Übersicht über die verwendeten organischen Chemikalien zur Solventextraktion ...	106
Tabelle 15: Versuchsparameter und Ergebnisse der Versuche zur Akaganeitfällung im Labormaßstab	121
Tabelle 16: Typische Zusammensetzung des Akaganeits nach Trocknung bei 105 °C	122
Tabelle 17: Lösung vor Akaganeitfällung mit Luft	123
Tabelle 18: Typische Zusammensetzung des Cobaltsulfids nach Trocknung bei 105 °C	127
Tabelle 19: Erzielte Seltenerdrestkonzentrationen	129

Tabelle 20: Typische Zusammensetzungen der Seltenerdkonzentrate gewonnen durch Oxalatfällung bzw. fraktionierte Fällung. Alle Konzentrate sind durch Glühen bei 900 °C für eine bessere Vergleichbarkeit in die Oxide überführt worden. Die Oxide wurden als Dy ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Pr ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , CaO, CoO, Cr ₂ O ₃ , CuO, Fe ₂ O ₃ , MnO, Na ₂ O und PbO berechnet.....	130
Tabelle 21: Zusammensetzung der wässrigen Phase vor der Extraktion mit D2EHPA und PC-88A	136
Tabelle 22: Seltenerdkonzentrationen in der wässrigen Phase vor der Extraktion mit Versatic Acid 10	139
Tabelle 23: Seltenerdkonzentrationen in der wässrigen Phase vor der Extraktion mit TBP	141
Tabelle 24: pH-Werte der Stripplösungen und die daraus berechnete Säureextraktion durch TBP nach Extraktion aus 14,4 Mol/L Nitratlösung	143
Tabelle 25: Zusammensetzung der wässrigen Phase vor der Extraktion	147
Tabelle 26: Generische Zusammensetzung des im MORE-Projekt zur Lebenszyklusanalyse verwendeten Magneten	161

1 Einleitung

Seit ihrer Markteinführung in den späten 1980iger Jahren haben gesinterte NdFeB-Magnete eine weite Verbreitung in verschiedenen Anwendungen wie Festplatten, Lautsprechern, getriebelosen Windturbinen und Synchronmotoren gefunden, die aufgrund ihrer hohen Leistungsdichte für Hybrid- und Elektrofahrzeuge favorisiert werden [1]. Ungeachtet ihrer über zwanzigjährigen Verwendung werden aber erst seit wenigen Jahren ernsthafte Anstrengungen unternommen, industriell umsetzbare Recyclingverfahren für NdFeB-Magnete zu entwickeln, hauptsächlich motiviert durch die Auswirkungen Chinas dominierender Rolle auf dem Markt für Seltene Erden [2][3].

Eine dieser Anstrengungen ist das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Verbundforschungsprojekt „Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrtrieben – MORE (Motor Recycling)“, das im Mai 2011 gestartet und im August 2014 abgeschlossen wurde. In diesem Projekt arbeiteten die Siemens AG, die Daimler AG, die Umicore AG & Co. KG, die Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, das Öko-Institut e. V., das Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung, der Lehrstuhl für Fertigungsautomatisierung und Produktionssystematik der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg sowie der Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling der Technischen Universität Clausthal zusammen mit dem Ziel, industriell umsetzbare Recyclinglösungen für permanentmagnetbasierte Elektromotoren aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen zu entwickeln. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden im Projekt verschiedene Wege untersucht:

- Reparatur und anschließende Wiederverwendung von Motoren oder deren Komponenten
- Werkstoffliche Wiederverwendung des Magnetmaterials
- Rohstoffliches Recycling der Magnete

Des Weiteren wurden im Projekt Konzepte für recyclinggerechte Motorendesigns sowie automatisierte Demontagetechnologien entwickelt. Begleitet wurde die Verfahrensentwicklung durch Ökoeffizienzanalysen sowie eine Untersuchung von Angebot und Nachfrage, Stoffströmen und derzeitigem Recycling der Seltenerdmetalle Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Terbium (Tb) und Dysprosium (Dy), die in NdFeB-Magneten eingesetzt werden [4].

Im Rahmen des MORE-Projektes hat sich der Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling der Technischen Universität Clausthal hauptsächlich mit der Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für demontierte NdFeB-Magnete beschäftigt, dessen Entwicklung bis in den Kleintechnikumsmaßstab im Rahmen der vorliegenden Dissertation vorgestellt wird.

Bevor die Entwicklung der Prozesse beschrieben wird, werden zum besseren Verständnis der Arbeit zuerst die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Seltenen Erden (Kap. 2.1.1 & 2.1.2), ihr Vorkommen in der Natur (Kap. 2.1.3) sowie ihre Primärgewinnung ausgehend vom Bergbau bis zur Gewinnung der Metalle beschrieben (Kap. 2.1.4). Da die Seltenerdelemente aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften in der Natur immer gemeinsam vorkommen und sie daher auch nur gemeinsam gewonnen werden können, beziehen sich diese und auch die drei nachfolgenden Kapitel, die sich kurz mit der Verwendung (Kap. 2.1.5), dem Markt (Kap. 2.1.6) und dem Recycling (Kap. 2.1.7) befassen, auf die Gesamtheit der Seltenen Erden, auch wenn in gesinterten NdFeB-Magneten nur die vier oben genannten Elemente Anwendung finden. In Kapitel 2.2 folgen schließlich Herstellung, Anwendungsgebiete und der aktuelle Stand der Wissenschaft und Technik zum Recycling von NdFeB-Magneten, bevor in Kapitel 2.3 für das weitere Verständnis der Arbeit wesentliche Grundlagen der verwendeten hydrometallurgischen Grundoperationen erläutert werden.

Nach einer kurzen Beschreibung von Material und Methoden (Kap. 3) wird in Kapitel 4 schließlich die Entwicklung des Recyclingverfahrens in seinen drei Untervarianten vorgestellt. In Kapitel 5 erfolgt abschließend eine Bilanzierung der Verfahren.

Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 6.

2 Stand der Kenntnis

2.1 Seltene Erden

Unter dem Begriff Seltene Erden werden die Elemente Scandium (Sc, Ordnungszahl 21), Yttrium (Y, Ordnungszahl 39), Lanthan (La, Ordnungszahl 57) sowie die darauf folgenden Lanthanoide (lanthanähnliche Elemente, Ordnungszahlen 58 – 71) aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zusammengefasst (Abbildung 1). Die Lanthanoide umfassen die Elemente Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu). Oft wird aus praktischen Gründen auch Lanthan zu den Lanthanoiden gezählt, was auch der Definition der IUPAC entspricht. Die Seltenen Erden werden des Weiteren häufig in leichte Seltene Erden (La – Eu) und schwere Seltene Erden (Gd – Lu) unterteilt. Yttrium wird aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit häufig den schweren Seltenen Erden zugerechnet. Scandium nimmt durch seine abweichenden Eigenschaften eine Sonderstellung bezüglich dieser Einteilung ein und kann daher nicht direkt einer der beiden Gruppen zugeordnet werden, auch wenn es häufig den leichten Seltenen Erden zugeordnet wird. Die Einteilung in leichte und schwere Seltene Erden ist in der Literatur nicht einheitlich und einige Autoren definieren auch noch mittlere Seltene Erden (z. B. Eu – Dy). In dieser Arbeit wird die hier genannte Einteilung in leichte und schwere Seltene Erden verwendet und der Begriff Lanthanoide schließt Lanthan mit ein [5][6][7].

<div>hydrogen 1 H 1.0079</div>		<div><div>Seltene Erden (SE)</div><div>Leichte seltene Erden (LSE)</div><div>Schwere seltene Erden (SSE)</div></div>																<div>helium 2 He 4.0026</div>
<div>lithium 3 Li 6.941</div>	<div>beryllium 4 Be 9.0122</div>																	<div>boron 5 B 10.811</div>
<div>sodium 11 Na 22.990</div>	<div>magnesium 12 Mg 24.305</div>																	<div>carbon 6 C 12.011</div>
<div>potassium 19 K 39.098</div>	<div>calcium 20 Ca 40.078</div>	<div>scandium 21 Sc 44.956</div>	<div>titanium 22 Ti 47.867</div>	<div>vanadium 23 V 50.942</div>	<div>chromium 24 Cr 51.996</div>	<div>manganese 25 Mn 54.938</div>	<div>iron 26 Fe 55.845</div>	<div>cobalt 27 Co 58.933</div>	<div>nickel 28 Ni 58.693</div>	<div>copper 29 Cu 63.546</div>	<div>zinc 30 Zn 65.39</div>	<div>gallium 31 Ga 69.723</div>	<div>germanium 32 Ge 72.61</div>	<div>arsenic 33 As 74.922</div>	<div>selenium 34 Se 78.96</div>	<div>bromine 35 Br 79.904</div>	<div>krypton 36 Kr 83.80</div>	<div>nitrogen 7 N 14.007</div>
<div>rubidium 37 Rb 85.468</div>	<div>strontium 38 Sr 87.62</div>	<div>yttrium 39 Y 88.906</div>	<div>zirconium 40 Zr 91.224</div>	<div>niobium 41 Nb 92.906</div>	<div>molybdenum 42 Mo 95.94</div>	<div>technetium 43 Tc [98]</div>	<div>ruthenium 44 Ru 101.07</div>	<div>rhodium 45 Rh 102.91</div>	<div>palladium 46 Pd 106.42</div>	<div>silver 47 Ag 107.87</div>	<div>cadmium 48 Cd 112.41</div>	<div>indium 49 In 114.82</div>	<div>tin 50 Sn 118.71</div>	<div>antimony 51 Sb 121.76</div>	<div>tellurium 52 Te 127.60</div>	<div>iodine 53 I 126.90</div>	<div>xenon 54 Xe 131.29</div>	<div>oxygen 8 O 15.999</div>
<div>caesium 55 Cs 132.91</div>	<div>barium 56 Ba 137.33</div>	<div>57-70 *</div>	<div>hafnium 72 Hf 178.49</div>	<div>tantalum 73 Ta 180.95</div>	<div>wolfram 74 W 183.84</div>	<div>reinerium 75 Re 186.21</div>	<div>osmium 76 Os 190.23</div>	<div>iridium 77 Ir 192.22</div>	<div>platinum 78 Pt 195.08</div>	<div>gold 79 Au 196.97</div>	<div>mercury 80 Hg 200.59</div>	<div>thallium 81 Tl 204.38</div>	<div>lead 82 Pb 207.2</div>	<div>bismuth 83 Bi 208.98</div>	<div>polonium 84 Po [209]</div>	<div>astatine 85 At [210]</div>	<div>radon 86 Rn [222]</div>	<div>fluorine 9 F 18.998</div>
<div>francium 87 Fr [223]</div>	<div>radium 88 Ra [226]</div>	<div>89-102 * *</div>	<div>rutherfordium 104 Rf [261]</div>	<div>dubnium 105 Db [262]</div>	<div>seaborgium 106 Sg [266]</div>	<div>bohrium 107 Bh [264]</div>	<div>hassium 108 Hs [269]</div>	<div>meitnerium 109 Mt [268]</div>	<div>unnilium 110 Uun [271]</div>	<div>ununium 111 Uuu [272]</div>	<div>unbibium 112 Uub [277]</div>							<div>neon 10 Ne 20.180</div>

* Lanthanide series

lanthanum
57
La
138.91

cerium
58
Ce
140.12

praseodymium
59
Pr
140.91

neodymium
60
Nd
144.24

promethium
61
Pm
[145]

samarium
62
Sm
150.36

europium
63
Eu
151.96

gadolinium
64
Gd
157.25

terbium
65
Tb
158.93

dysprosium
66
Dy
162.50

holmium
67
Ho
164.93

erbium
68
Er
167.26

thulium
69
Tm
168.93

ytterbium
70
Yb
173.04

lutetium
71
Lu
174.967

** Actinide series

actinium
89
Ac
[227]

thorium
90
Th
232.04

protactinium
91
Pa
231.04

uranium
92
U
238.03

neptunium
93
Np
[237]

plutonium
94
Pu
[244]

americium
95
Am
[243]

curium
96
Cm
[247]

berkelium
97
Bk
[247]

californium
98
Cf
[251]

einsteinium
99
Es
[252]

fermium
100
Fm
[257]

mendelevium
101
Md
[258]

nobelium
102
No
[259]

lawrencium
103
Lr
[262]

Abbildung 1: Seltene Erden und ihre Position im Periodensystem [3]

Der Begriff Seltene Erden stammt noch aus der Zeit ihrer Entdeckung und rührt daher, dass die Elemente in seltenen Mineralen gefunden wurden und aus diesen in Form von Oxiden, früher als Erden bezeichnet, isoliert wurden. In Wirklichkeit sind die Seltenen Erden in der Erdkruste relativ häufig (vgl. Kap. 2.1.3.1) [5].

Die Entdeckung der Seltenen Erden zog sich über einen Zeitraum von gut 150 Jahren von 1794, Entdeckung des Yttriums, bis 1945, Nachweis des Promethiums, hin. Aufgrund der außerordentlich großen chemischen Ähnlichkeit der Seltenen Erden bereitete die Isolierung und Reindarstellung der Elemente durch Fraktionierung zur Zeit ihrer Entdeckung sehr große Schwierigkeiten. Daher standen bis weit in die erste Hälfte des 20. Jahrhunderts nur gemischte und grob getrennte Seltenerdverbindungen und -metalle zur Verfügung. Erst die Fortschritte bei der Entwicklung moderner Trennverfahren wie Ionenaustausch und Solventextraktion Mitte des 20. Jahrhunderts ermöglichten es, die einzelnen Elemente in hoher Reinheit und größerem Umfang zu produzieren und damit neue Anwendungsfelder zu erschließen [5][8].

Im Folgenden wird teilweise nur auf die Lanthanoide eingegangen, da Scandium und Yttrium für die Arbeit nicht relevant sind.

2.1.1 Physikalische Eigenschaften der Seltenen Erden

Die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan bilden die erste Gruppe der Übergangsmetalle mit der Elektronenkonfiguration $ns^2(n-1)d^1$ (Tabelle 1), wobei n jeweils 3, 4 und 5 entspricht (Ausbau der d-Elektronenschale). Die Elektronenkonfiguration der Elemente Cer bis Lutetium ist $6s^25d^14f^{n-1}$ oder $6s^24f^n$ (Ausbau der 4f-Elektronenschale) (Tabelle 2).

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration der Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan [5]

Sc	Y	La
[Ar]3d ¹ 4s ²	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Xe]5d ¹ 6s ²

Tabelle 2: Elektronenkonfiguration der Elemente von Cer bis Lutetium [5]

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷ d ¹ 6s ²
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴ d ¹ 6s ²

Die zwei typischen Elektronenkonfigurationen der Elemente von Cer bis Lutetium im elementaren Zustand beruhen auf der ähnlichen Orbitalenergie der 5d- und 4f-Schale. Die Elektronenkonfiguration der dreiwertigen Lanthanoide (stabilste Oxidationsstufe aller Seltenen Erden) ist in Tabelle 3 dargestellt. Die ähnlichen Elektronenkonfigurationen in Verbindung mit dem engen Ionenradienintervall der dreiwertigen Lanthanoidionen erklären ihre ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Tabelle 3: Elektronenkonfiguration der dreiwertigen Lanthanoide [5]

La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
[Xe]4f ⁰	[Xe]4f ¹	[Xe]4f ²	[Xe]4f ³	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁷
Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹⁴

Die Seltenerdmetalle sind weiche, silberglänzende Metalle. Gadolinium ist unter 16 °C ferromagnetisch, Dysprosium, Holmium und Erbium werden beim Abkühlen in flüssigem Stickstoff ferromagnetisch. Mit Ausnahme von Samarium, das bei Raumtemperatur rhomboedrisch vorliegt, und Europium, das bei Raumtemperatur kubisch raumzentriert vorliegt, kristallisieren die Seltenerdmetalle in dichtesten Kugelpackungen teils hexagonal, teils kubisch. Einen Überblick über einige wichtige physikalische Eigenschaften gibt Tabelle 4. Weitere

physikalische Eigenschaften der Lanthanoide sind in den folgenden Unterkapiteln unterteilt in aperiodische und periodische Eigenschaften gesondert dargestellt [5][7].

Tabelle 4: Wichtige physikalische Eigenschaften der Seltenen Erden [5][8]

Element	Z	Rel. Atomasse [g/Mol]	Atomvolumen [cm³/Mol]	Dichte [g/cm³]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
Sc	21	44,96	15,059	2,985	1539	2832
Y	39	88,91	19,893	4,472	1523	3337
La	57	138,91	22,602	6,162	920	3454
Ce	58	140,12	17,200	6,773	798	3468
Pr	59	140,91	20,803	6,475	931	3017
Nd	60	144,24	20,583	7,003	1010	3027
Pm	61	146,92	20,240	7,220	1080	2730
Sm	62	150,36	20,000	7,536	1072	1804
Eu	63	151,96	28,979	5,245	822	1439
Gd	64	157,25	19,903	7,886	1311	3000
Tb	65	158,93	19,310	8,253	1360	2480
Dy	66	162,50	19,004	8,559	1409	2335
Ho	67	164,93	18,752	8,780	1470	2720
Er	68	167,26	18,449	9,045	1522	2510
Tm	69	168,93	18,124	9,318	1545	1725
Yb	70	173,04	24,841	6,972	824	1193
Lu	71	174,97	17,779	9,843	1656	3315

2.1.1.1 Aperiodische physikalische Eigenschaften der Lanthanoide

Die Eigenschaften der Lanthanoide sind häufig aperiodischer Natur, d. h., sie ändern sich fortlaufend von einem zum nächsten Glied. Die wichtigsten aperiodischen physikalischen Eigenschaften der Lanthanoide sind die Abnahme der Ionenradien mit steigender Ordnungszahl von 1,172 Å (La³⁺) bis 1,001 Å (Lu³⁺), die sogenannte Lanthanoidkontraktion (vgl. Abbildung 2), sowie damit zusammenhängende Eigenschaften wie die molaren Ionenvolumina oder die Hydrationsenthalpien.

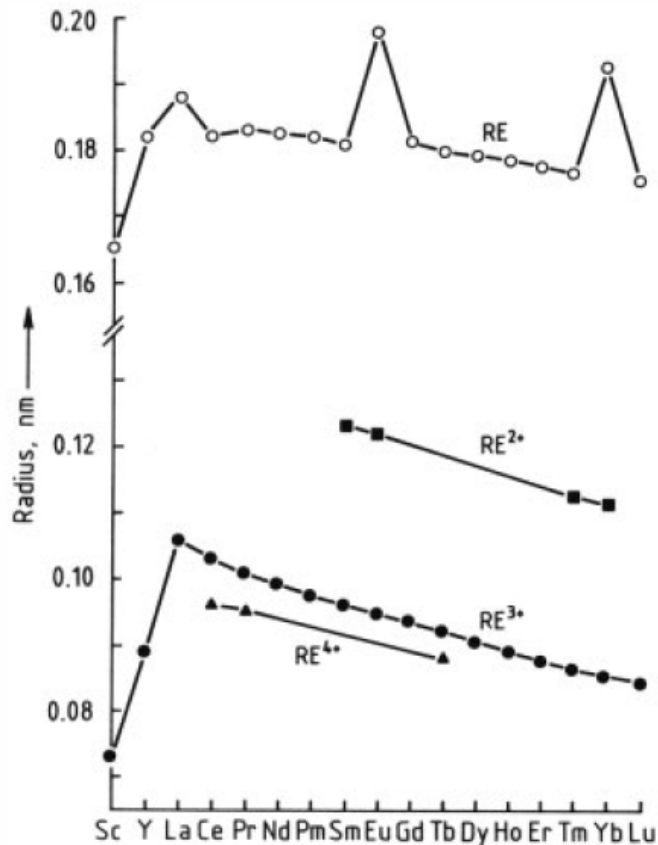


Abbildung 2: Atom- und Ionenradien der Seltenerdelemente [3]

Die Lanthanoidkontraktion erklärt sich durch die Zunahme der Kernladung, die eine festere Bindung der Elektronenunterschalen an den Kern bewirkt. Ein ähnliches Phänomen beobachtet man auch bei den Actinoiden, genannt Actinoidkontraktion [5].

2.1.1.2 Periodische physikalische Eigenschaften der Lanthanoide

Eine der wichtigsten periodischen Eigenschaften der Lanthanoide ist das molare Atomvolumen (vgl. Tabelle 4) der elementaren Lanthanoide, unter dem man das je Mol Metall eingenommene Volumen versteht. Es nimmt im Gegensatz zum molaren Ionenvolumen nicht stetig ab, sondern weist Maxima bei Europium und Ytterbium auf. Der Grund hierfür liegt in der Zweiwertigkeit von Europium und Ytterbium im metallischen Zustand (die anderen Lanthanoide sind dreiwertig), wodurch es zu einer geringeren Anziehung zwischen Metallionen und Elektronengas kommt. Auch die Minima in den Dichten, Schmelzpunkten (vgl. Tabelle 4), Sublimationsenthalpien sowie Maxima in den Metallatomradien (vgl. Abbildung 2) sind darauf zurückzuführen.

Einen periodischen Verlauf der Eigenschaften der Lanthanoidionen beobachtet man auch bei ihren magnetischen Momenten, den dritten Ionisierungsenergien sowie ihren optischen Eigenschaften. Für die Arbeit sind vor allem die optischen Eigenschaften interessant, weil sie für die Analytik genutzt werden und die Färbung der Ionen häufig eine erste Einschätzung des Erfolges oder Misserfolges z. B. einer Solventextraktion zulässt.

Die spektralen Eigenschaften der Lanthanoide sind weitestgehend unabhängig von der Bindungsform der Lanthanoide, da die 4f-Elektronen, auf denen die Eigenschaften beruhen, durch das $5s^2p^6$ -Oktett abgeschirmt sind und nicht an chemischen Bindungen teilnehmen.

Die meisten dreiwertigen Lanthanoidionen besitzen mit Ausnahme von Ce^{3+} und Yb^{3+} sehr scharfe Absorptionsbänder im sichtbaren Licht und im UV-Bereich. Diese Absorptionsbänder resultieren aus $f \rightarrow f$ -Übergängen. Ce^{3+} und Yb^{3+} besitzen breite Absorptionsspektren im UV-Bereich, die auf $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ -Übergängen beruhen, da für die Elektronenkonfigurationen $4f^1$ und $4f^{13}$ $f \rightarrow f$ -Übergänge nicht möglich sind. Neben Absorptionsspektren werden auch Emissions- und Lumineszenzspektren zur Identifizierung der Lanthanoide genutzt.

Die Farben der Lanthanoidionen in wässriger Lösung sind in Tabelle 5 dargestellt. Man erkennt, dass die dreiwertigen Ionen mit nicht-, halb- und vollbesetzter 4f-Schale (La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+}) farblos sind genauso wie die direkt benachbarten dreiwertigen Ionen (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+}). Die anderen dreiwertigen Ionen weisen eine Färbung auf, die sich für die rechts und links angrenzenden Ionen (Pr^{3+} , Dy^{3+} bzw. Sm^{3+} , Tm^{3+}) im gelben oder grünen Farbspektrum befindet und für die Mittelglieder (Nd^{3+} , Pm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}) mit Ausnahme von Ho^{3+} im roten bis violetten Bereich liegt [5][7].

Tabelle 5: Farben der Lanthanoidionen in wässriger Lösung [5]

					Sm²⁺ blutrot	Eu²⁺ farblos	
La³⁺ farblos	Ce³⁺ farblos	Pr³⁺ gelbgrün	Nd³⁺ violett	Pm³⁺ violettrosa	Sm³⁺ tiefgelb	Eu³⁺ farblos	Gd³⁺ farblos
	Ce⁴⁺ orange gelb	Pr⁴⁺ gelb	Nd⁴⁺ blauviolett				
					Tm²⁺ violettrot	Yb²⁺ gelbgrün	
Gd³⁺ farblos	Tb³⁺ farblos	Dy³⁺ gelbgrün	Ho³⁺ gelb	Er³⁺ tiefrosa	Tm³⁺ blassgrün	Yb³⁺ farblos	Lu³⁺ farblos
	Tb⁴⁺ rotbraun	Dy⁴⁺ orange gelb					

2.1.2 Chemische Eigenschaften der Seltenen Erden

Aufgrund ihrer stark negativen Normalpotentiale ε_0 (SE/SE³⁺) sind die Lanthanoide starke Reduktionsmittel (vgl. Tabelle 7), die Wasser und Säuren unter Wasserstoffbildung zersetzen. Mit Ausnahme von Europium, das unter allen Bedingungen schnell oxidiert wird und das mit Abstand reaktivste Lanthanoid ist, reagieren die Lanthanoide in trockener Luft bei Raumtemperatur langsam mit Sauerstoff und in feuchter Luft schnell. Bei höheren Temperaturen entzünden sich die Lanthanoide in Luft und reagieren mit den meisten anderen nichtmetallischen Elementen [5][7].

Wie die physikalischen lassen sich auch die chemischen Eigenschaften der Lanthanoide in aperiodische und periodische unterteilen.

2.1.2.1 Aperiodische chemische Eigenschaften

Die wichtigste aperiodische chemische Eigenschaft der Lanthanoide ist die mit der Lanthanoidkontraktion zusammenhängende Abnahme der Basizität der Oxide SE₂O₃ und Hydroxide SE(OH)₃ mit steigender Atommasse. Die stärker basischen Oxide der Lanthanoide stehen dabei dem Calcium näher, während die Oxide der schwereren Seltenen Erden eher mit der Basizität von Aluminiumoxid bzw. Aluminiumhydroxid vergleichbar sind. Im Unterschied zu Aluminiumhydroxid verhalten sich aber die Hydroxide auch der schweren Lanthanoide nicht amphoter. Des Weiteren nehmen bei den Salzen der Grad der Hydrolyse in wässriger Lösung sowie die Leichtigkeit der thermischen Zersetzung von Lanthan zu Lutetium hin zu [5].

2.1.2.2 Periodische chemische Eigenschaften

Die wichtigste periodische chemische Eigenschaft der Lanthanoide ist die zusätzlich zur Dreiwertigkeit zu beobachtende Zwei- und Vierwertigkeit einiger Lanthanoide. In Tabelle 6 und Tabelle 7 wird ein Überblick über die auftretenden Wertigkeiten der Lanthanoide und die Normalpotentiale der entsprechenden Redoxpaare bei pH 0 gegeben.

Tabelle 6: Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Seltenen Erden in Verbindungen. Die beständigsten Oxidationsstufen sind fett; eingeklammerte Zweiwertigkeiten treten nur bei verdünnten festen Lösungen von SEX₂ in Erdalkalihalogenuiden MX₂, kursiv gedruckte Wertigkeiten nicht in wässriger Lösung, sondern nur in Feststoffen bzw. Komplexen auf [5].

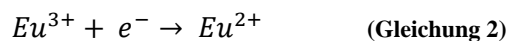
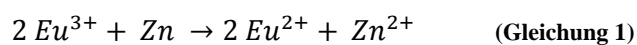
Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			(2)	(2)	2	(2)	2	2		(2)	2	(2)	(2)	2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
			4	4	4					4	4					

Tabelle 7: Normalpotentiale ε_0 der Seltenerdelemente in Volt bei pH 0 [5]

Element	$\text{SE}_{(s)}/\text{SE}^{3+}_{(aq)}$	$\text{SE}^{2+}_{(aq)}/\text{SE}^{3+}_{(aq)}$	$\text{SE}^{3+}_{(aq)}/\text{SE}^{4+}_{(aq)}$
Sc	-2,03		
Y	-2,37		
La	-2,38		
Ce	-2,34		+1,72
Pr	-2,35		+3,2
Nd	-2,32	-2,6	+4,9
Pm	-2,29		
Sm	-2,30	-1,55	
Eu	-1,99	-0,35	
Gd	-2,28		
Tb	-2,31		+3,1
Dy	-2,29	-2,5	+5,7
Ho	-2,33		
Er	-2,32		
Tm	-2,32	-2,3	
Yb	-2,22	-1,05	
Lu	-2,30		

Zweiwertigkeit

In wässriger Lösung ist nur Eu^{2+} metastabil. Es lässt sich durch Reduktion von Eu^{3+} mit Zinkamalgam (Gleichung 1) oder durch kathodische Reduktion (Gleichung 2) herstellen:



Yb^{2+} , Sm^{2+} und Tm^{2+} zersetzen Wasser als starke Reduktionsmittel (vgl. Tabelle 7) unter H_2 -Entwicklung und sind daher instabil. Von zweiwertigem Nd, Sm, Er, Dy, Tm und Yb konnten Komplexe isoliert werden. Die Zweiwertigkeit von Europium wird zur einfachen Abtrennung von Europium von den anderen Seltenen Erden genutzt (vgl. Kap. 2.1.4.5).

Dreiwertigkeit

Alle Seltenen Erden treten bevorzugt sowohl in Feststoffen als auch in wässrigen Lösungen in der Oxidationsstufe +3 auf, weshalb ihre Chemie größtenteils auf dieser Oxidationsstufe beruht.

Selbst Verbindungen, die nach ihrer Summenformel zweiwertig sind, z. B. Dihalogenide und Monochalkogenide, enthalten in vielen Fällen, aber nicht allen, in Wirklichkeit dreiwertige Seltene Erden. Sie wirken dann als metallische Leiter und sind dementsprechend als $\text{SE}^{3+}(\text{X}^-)_2\text{e}^-$ bzw. $\text{SE}^{3+}(\text{Y}^{2-})\text{e}^-$ zu formulieren.

Eine Oxidation in den vierwertigen Zustand wird in den meisten Fällen verhindert, weil die 4f-Elektronen mit zunehmender Oxidationsstufe energetisch stabilisiert werden. Die 4f-Elektronen dreiwertiger Lanthanoide sind so fest gebunden, dass eine chemische Ablösung nur noch in Ausnahmefällen möglich ist, wenn die Kernladung noch vergleichsweise klein ist (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}), nach Elektronenabgabe eine nicht oder halbbesetzte 4f-Schale verbleibt (Ce^{3+} , Tb^{3+}) und/oder die Vierwertigkeit durch Komplexbildung stabilisiert wird (Nd^{3+} , Dy^{3+}).

Vierwertigkeit

In wässrigen Lösungen ist nur Ce^{4+} metastabil, Tb^{4+} , Pr^{4+} , Dy^{4+} und Nd^{4+} zersetzen Wasser als starke Oxidationsmittel (vgl. Tabelle 7) unter O_2 -Entwicklung. Die Oxidation von Wasser durch Ce^{4+} ist zwar thermodynamisch möglich, erfolgt aber aus mechanistischen Gründen nur sehr langsam. Die Vierwertigkeit von Cer ermöglicht eine verhältnismäßig leichte Abtrennung des Cers von den anderen Seltenen Erden (vgl. Kap. 2.1.4.5) [5][8].

2.1.2.3 Anorganische Verbindungen

Im Folgenden werden kurz die wichtigsten anorganischen Verbindungen der Lanthanoide besprochen. Da organische Verbindungen nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen und für die Arbeit nicht relevant sind, wird hier auf diese nicht eingegangen.

Wasserstoffverbindungen

Alle Seltenen Erden reagieren mit Wasserstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur unter Bildung schwarzer, an Luft pyrophorer, wasserzersetzlicher, fester, binärer Hydridphasen der nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen $\text{SEH}_{<2}$ und $\text{SEH}_{<3}$.

Die Fähigkeit der Seltenen Erden Wasserstoff zu speichern wird in einigen Legierungen mit Nicht-Seltenerdmetallen ausgenutzt. Diese Legierungen können erhebliche Mengen Wasserstoff reversibel speichern und sind daher von Interesse als Wasserstoffspeicher. Ein Beispiel sind die sogenannten AB_5 -Legierungen ($\text{A} = \text{La, Ce, Pr, Nd}$; $\text{B} = \text{Ni, Co, Mn und/oder Al}$), die als Wasserstoffspeicher in den Anoden von NiMH-Batterien eingesetzt werden [5][7][9].

Sauerstoffverbindungen

Die Seltenen Erden bilden Oxide der Formen SEO_2 ($\text{SE} = \text{Ce, Pr, Tb}$), SE_2O_3 ($\text{SE} = \text{Sc, Y, La - Lu}$) und SEO ($\text{SE} = \text{Nd, Sm, Eu, Yb}$), Hydroxide $\text{SE}(\text{OH})_3$, Hydrate $[\text{SE}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ sowie Oxidhalogenide (SEX).

Durch Verbrennung werden Ce, Pr und Tb in „Dioxide“ SEO_2 überführt (exakte Formeln: CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7), die restlichen Lanthanoide sowie Scandium und Yttrium in Sesquioxide SE_2O_3 . Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 lassen sich mit reinem Sauerstoff bei hohen Temperaturen und Drücken weiter zu den Dioxiden PrO_2 und TbO_2 oxidieren. Durch kontrollierte Reduktion mit Wasserstoff werden CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 zu den Sesquioxiden reduziert. Die Monooxide von Neodym, Samarium, Europium und Ytterbium entstehen durch Reduktion mit Lanthanoiden aus den entsprechenden Sesquioxiden, die Oxidhalogenide durch Teilhydrolyse von Trihalogeniden der Form SEX_3 .

Von den Dioxiden und Monooxiden sind nur CeO_2 (wasserunlöslich) und EuO wasserbeständig, alle anderen reagieren mit Wasser unter Bildung der dreiwertigen Stufe. Die Sesquioxide sind in Wasser unlöslich, bilden aber durch Wasseraufnahme die ebenfalls wasserunlöslichen Hydroxide $\text{SE}(\text{OH})_3$. Sowohl die Sesquioxide als auch die Hydroxide sind in Säuren unter Bildung von Hydraten $[\text{SE}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ löslich [5].

Sonstige binäre Verbindungen

Die Seltenen Erden bilden Chalkogenide der allgemeinen Formeln SEY , SE_3Y_4 , SE_2Y_3 , (SE_5Y_7) und SE_2Y_4 ($\text{Y} = \text{S oder Se}$). Mit Tellur sind die Strukturen SETe , SE_3Te_4 , SE_2Te_3 , SE_4Te_7 , SETe_2 , SE_2Te_5 und SETe_3 bekannt. Die Chalkogenide besitzen ein weites Spektrum an strukturellen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften und hydrolysieren sehr leicht an feuchter Luft. Mit Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut bilden die Seltenen Erden Pentelide SEZ , mit Kohlenstoff Carbide des Typus $\text{SE}^{\text{II}}\text{C}_2$, $\text{SE}^{\text{III}}\text{C}_3$ und $\text{SE}^{\text{III}}_2\text{C}_3$ und mit Bor Boride des Typus SEB_4 und SEB_6 [5][7].

SE(III)-Salze

Die Seltenen Erden bilden Trihalogenide der Form SEX_3 ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$). Alle Trihalogenide sind durch direkte Halogenierung der Elemente mit Halogenen darstellbar. Technische Bedeutung hat die direkte Chlorierung von oxidischen Erzen mit Chlor und Kohlenstoff (vgl. Kap. 2.1.4.4). Wasserhaltige Fluoride $\text{SEF}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Versetzen wässriger $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen mit Fluorwasserstoff als schwerlösliche Niederschläge, wasserhaltige Chloride, Bromide und Iodide in Lösung durch Behandeln von SE_2O_3 oder $\text{SE}_2(\text{CO}_3)_3$ mit wässrigen Halogenwasserstoffen HX . Durch Entwässern in einer HX -Atmosphäre entstehen die wasserfreien Trihalogenide. Mit Ausnahme der wasserunlöslichen Fluoride sind die Halogenide

der Seltenen Erden wasserlöslich. Halogenverbindungen spielen in der Seltenerdmetallurgie eine wichtige Rolle, da wichtige Solventextraktionssysteme zur Trennung der Seltenen Erden mit chloridischen Lösungen arbeiten (vgl. Kap. 2.3.4) und die Reduktion der Metalle häufig aus Chloriden oder Fluoriden erfolgt (vgl. Kap. 2.1.4.6).

Die schwerlöslichen Carbonate $SE_2(CO_3)_3$ lassen sich durch Fällung von SE^{3+} -Ionen mit Alkalimetallcarbonaten gewinnen. Durch einfaches Erhitzen oder Lösen in Säuren können sie unter CO_2 -Freisetzung zersetzt werden.

Die Nitrate $SE(NO_3)_3 \cdot n H_2O$ ($n \leq 6$) lassen sich aus verdünnten Salpetersäurelösungen auskristallisieren. Sie sind sehr gut wasserlöslich und spielen eine wichtige Rolle bei der Trennung der Lanthanoide mittels Solventextraktion (vgl. Kap. 2.3.4). Neben den einfachen Nitraten bilden die Lanthanoide mit $Mg(NO_3)_2$ und NH_4NO_3 Doppelnitrate des Typus $2 SE(NO_3)_3 \cdot 3 Mg(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$ und $SE(NO_3)_3 \cdot 2 NH_4NO_3 \cdot 4 H_2O$, deren Löslichkeiten mit steigender Ordnungszahl der Lanthanoide zunehmen. Dies wurde früher zur Trennung der Lanthanoide durch fraktionierte Kristallisation ausgenutzt (vgl. Kap 2.1.4.5.1).

Mit Ausnahme von Lanthansulfat, das als Nonahydrat kristallisiert, kristallisieren die Sulfate der Lanthanoide als Oktahydrate, die durch thermische Zersetzung in wasserfreie Sulfate überführt werden können. Die Sulfate der Lanthanoide besitzen eine gute Wasserlöslichkeit, die mit steigender Temperatur abnimmt, und spielen bei der Gewinnung der Lanthanoide eine wichtige Rolle, weil die Erze häufig mit Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Neben einfachen Sulfaten bilden die Lanthanoide Doppelsulfate des Typus $SE_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 12 H_2O$ und $SE_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8 H_2O$. Da die Doppelsulfate der leichten Seltenen Erden deutlich schlechter löslich sind als die der schweren, eignen sich die Doppelsulfate zur groben Trennung der Ceriterden von den Yttererden (vgl. Kap 2.1.4.5.2).

Phosphate und Oxalate lösen sich nur sehr schlecht in Wasser und verdünnten Säuren. Die Oxalate werden häufig zur Abtrennung der Lanthanoide aus wässrigen Lösungen von anderen Elementen genutzt [5][7][8].

SE(II)- und SE(IV)-Salze

Von den zweiwertigen Lanthanoiden Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+} und Tm^{2+} kennt man z. B. Halogenide, Carbonate, Phosphate, Sulfate, Chromate und Perchlorate. Zwertwertige Seltenerdhalogenide kennt man auch noch von einigen weiteren Seltenen Erden, s. hierzu Wiberg et al. [5]. Die zweiwertigen Lanthanoidverbindungen sind mit den entsprechenden Erdalkalimetallverbindungen, insbesondere Strontiumverbindungen, vergleichbar. Wichtige

Ce(IV)-Verbindungen sind $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 4, 8, 12$) und $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ [5].

Komplexe

Von ihrer Neigung Komplexe zu bilden ähneln die Seltenen Erden eher den Elementen der zweiten Gruppe als den 3d-Übergangsmetallen. Dies liegt zum einen darin begründet, dass die abgeschirmten 4f-Orbitale nicht zur Bildung von Hybridorbitalen zur Verfügung stehen und zum anderen an den relativ großen Ionenradien im Vergleich zu anderen dreiwertigen Kationen, die zu geringeren elektrostatischen Anziehungskräften führen. Dadurch sind nur sehr starke Chelatkomplexbildner in der Lage thermodynamisch stabile, isolierbare Komplexe mit Seltenen Erden zu bilden. Von der Vielzahl der bekannten Komplexe wird nachfolgend kurz auf die wichtigsten Seltenerdkomplexe eingegangen.

Unter den Verbindungen mit einzähnigen Liganden sind die Halogenokomplexe und die Hydrate zu nennen.

Anionen von Elementsauerstoffsäuren wie Nitrat-, Sulfat- und Carbonationen wirken bezüglich Lanthanoidionen häufig als zweizählige Chelatliganden und führen zu Chelatkomplexen mit hohen Koordinationszahlen der Lanthanoide. Beispiele sind $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ und $[\text{SE}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ ($\text{SE} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$). Die anionischen Nitratkomplexe haben technische Bedeutung bei der Solventextraktion mit basischen Extraktionsmitteln wie Methyltriethylammoniumchlorid (vgl. Kap. 2.3.4).

Weiterhin sind von den Chelatkomplexbildnern solche von besonderer Bedeutung, die in der Solventextraktion zur Trennung der Seltenen Erden eingesetzt werden. Hierzu zählen einige Ketone, aber vor allem Tributylphosphat (vgl. Kap. 2.3.4) [5][7].

2.1.3 Vorkommen

Die Lanthanoide sind lithophil und sammelten sich daher bei der ersten Phasentrennung des schmelzflüssigen Erdmagmas in der Lithosphäre. Während der magmatischen Erstarrung reicherten sie sich mit anderen seltenen Elementen vorwiegend in den Restschmelzen der lithophilen Gruppe an, aus denen sie bei genügend hoher Aufkonzentrierung in eigenen Phasen auskristallisierten. Der Einbau der dreiwertigen Lanthanoide in die gewöhnlich gesteinsbildenden Minerale wird durch ihre geringe kristallchemische Verwandtschaft und die relativ großen Ionenradien von 1,17 – 1,00 Å behindert.

Da die Lanthanoide untereinander eine sehr hohe kristallchemische Verwandtschaft besitzen, die im engen Ionenintervall zum Ausdruck kommt, sind sie isomorph austauschbar, was ihr ständig gemeinsames Vorkommen in der Natur erklärt. Yttrium hat mit $1,04 \text{ \AA}$ denselben Ionenradius wie Holmium, wodurch die beiden Elemente äußerst schwierig zu trennen sind. Scandium nimmt mit seinem deutlich geringeren Ionenradius von $0,89 \text{ \AA}$ eine gewisse Sonderrolle ein [5].

2.1.3.1 Häufigkeit

Betrachtet man die Häufigkeit der Seltenen Erden in der kontinentalen Erdkruste (Abbildung 3), so fallen zwei Dinge auf: Zum einen treten Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger auf als solche mit ungeraden („Harkins’sche Regel“), zum anderen kommen die leichten Seltenen Erden im Allgemeinen häufiger vor als die schweren.

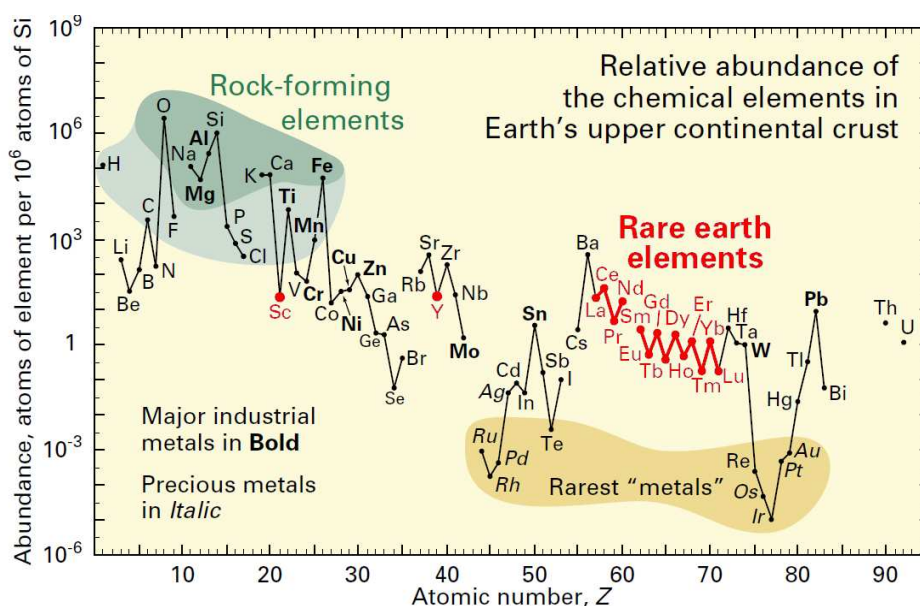


Abbildung 3: Relative Häufigkeit der Elemente in der kontinentalen Erdkruste als Funktion der Ordnungszahl

Das erste Phänomen hat Gründe, die im Aufbau der Atome liegen, das zweite Phänomen einen geochemischen Grund: Aufgrund der größeren Ionenradien der leichten Seltenen Erden sind sie inkompatibler und haben sich daher stärker als die schweren in der kontinentalen Erdkruste

angereichert. Als Folge davon machen in den meisten Seltenerdlagerstätten Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym 80 – 99 % des gesamten Seltenerdgehaltes aus.

Vergleicht man die Häufigkeit der Seltenen Erden mit anderen Elementen in der Erdkruste, so wird deutlich, dass die Elemente entgegen ihres Namens mit Ausnahme des Promethiums, das aufgrund der Radioaktivität all seiner Isotope nur in winzigen Spuren auftritt ($< 10^{-19} \%$), nicht selten sind. Das häufigste Seltenerdelement Cer ist mit einem Gehalt von $4,3 \cdot 10^{-3} \%$ in der Erdkruste weit häufiger als z. B. Blei, Arsen, Antimon, Quecksilber und Cadmium und selbst die nach Promethium seltensten Seltenerdelemente Lutetium und Thulium liegen in derselben Größenordnung wie Silber ($1 \cdot 10^{-5} \%$) und sind damit deutlich häufiger als z. B. Gold oder Platin. Der Gesamtgehalt der Lanthanoide in der Erdkruste beträgt ca. 0,01 Gew.-% [5][7][10].

2.1.3.2 Mineralogie

Aufgrund ihres unedlen Charakters treten die Seltenen Erden in der Natur nicht in metallischer Form auf. Da sie lithophil sind, kommen sie hauptsächlich in oxidischen Verbindungen wie Carbonaten, Silikaten, Phosphaten und Titan-Tantal-Niobaten vor oder bilden selbst Minerale dieser Klassen. Es sind ungefähr 200 Minerale bekannt, die Seltene Erden enthalten, allerdings hat nur eine relativ geringe Anzahl davon wirtschaftliche Bedeutung. In den meisten Mineralen sind alle Seltenen Erden enthalten, allerdings in sehr unterschiedlichen Konzentrationen. In der Regel sind entweder die leichten oder die schweren Seltenen Erden in der Überzahl. Die Bildung der Minerale wird u. a. durch Unterschiede in den Ionenradien, kristallchemische Faktoren wie die Koordinationszahl, die Basizität, die Tendenz Komplexe zu formen sowie Unterschiede in den Oxidationsstufen beeinflusst. Nach ihrem Gehalt an leichten bzw. schweren Seltenen Erden lassen sich die Minerale in die drei Gruppen Ceriterden, Yttererden und komplexe Minerale einteilen.

Ceriterden bestehen hauptsächlich aus leichten Seltenerdoxiden. Die Hauptkomponente ist Cer, in Ausnahmen auch Lanthan oder Neodym. Die Nebenkomponten bilden Lanthan bis Neodym, Samarium und Europium. Typische Minerale dieser Gruppe sind Bastnäsit SEFCO_3 mit max. 75 % SEO, Monazit $(\text{SE,Th})\text{PO}_4$ mit bis zu 65 % SEO und Allanit $(\text{Ca,SE})(\text{Fe,Al})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ mit bis zu 28 % SEO.

Bastnäsit und Monazit unterscheiden sich in der Seltenerdzusammensetzung insofern, als Monazit i. d. R. weniger Lanthan und dafür mehr Neodym als Bastnäsit enthält. Darüber hinaus enthält Monazit meistens mehr schwere Seltene Erden (vgl. Tabelle 8). Neben den Seltenen Erden enthält Monazit allerdings auch erhebliche Mengen an radioaktivem Thorium. Die meisten Monazitminerale besitzen Gehalte zwischen 4 und 12 Mol-% ThO_2 , in Einzelfällen treten bis zu 30 Mol-% auf.

Yttererden enthalten hauptsächlich schwere Seltenerdoxide. Bei den Mineralen dieser Gruppe ist Yttrium die Hauptkomponente und als Nebenkomponten treten überwiegend die Elemente von Gadolinium bis Lutetium auf. Typische Minerale dieser Gruppe sind Xenotim SEPO_4 mit bis zu 62 % SEO und Gadolinit $\text{SE}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ mit bis zu 48 % SEO.

Zur Gruppe der komplexen Minerale zählen Minerale, bei denen Ceriterden sowie Yttererden vorhanden sind. Zwei Beispiele aus dieser Gruppe sind Euxenit $(\text{Ca,SE})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$ und Samarskit $(\text{SE})_2(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_8$.

Weiterhin sind die Seltenerdelemente in niedrigen Konzentrationen auch in Apatit $(\text{Ca,SE})_5(\text{F,Cl,OH})(\text{PO}_4)_3$ (bis zu 5 % SEO), Pyrochlor $(\text{Na,Ca,SE})_2(\text{Nb,Ta,Ti})_2(\text{O,OH,F})_7$ oder Loparit $(\text{Na,Ca,SE})_2(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$ (beide bis zu 10 % SEO) enthalten. Scandium ist häufig in allen Seltenerdmineralen vorhanden, allerdings meistens nur im Spurenbereich und daher nicht wirtschaftlich gewinnbar. In hoher Konzentration ist Scandium unter anderem in Thortveitit $(\text{Sc,Y})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ mit 20 – 35 Gew.-% und in geringer Konzentration z. B. in Wolframit mit ca. 1 Gew.-% vorhanden [5][6][7][11].

Abschließend sind einige typische Zusammensetzungen von Monazit, Bastnäsit, Xenotim und Apatit nach Ländern in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Seltenerdgehalt (in % des SEO Gesamtgehaltes) typischer Seltenerdminerale nach Ländern [7]

	Monazit		Bastnäsit		Xenotim	Apatit
	Australien	China	USA	China	Malaysia	CIS
LSEO	94,940	92,090	99,547	98,700	10,500	90,100
La₂O₃	23,900	23,350	33,200	23,000	0,500	25,100
CeO₂	46,030	45,690	49,100	50,000	5,000	45,000
Pr₆O₁₁	5,050	4,160	4,340	6,200	0,700	3,900
Nd₂O₃	17,380	15,740	12,000	18,500	2,200	14,000
Sm₂O₃	2,530	3,050	0,789	0,800	1,900	1,600
Eu₂O₃	0,050	0,100	0,118	0,200	0,200	0,500
SSEO	5,060	7,910	0,315	1,400	89,500	7,250
Gd₂O₃	1,490	2,030	0,166	0,700	4,000	1,500
Tb₄O₇	0,040	0,100	0,016	0,100	1,000	0,100
Dy₂O₃	0,690	1,020	0,031	0,100	8,700	1,000
Ho₂O₃	0,050	0,10	0,005	Spuren	2,100	0,100
Er₂O₃	0,210	0,510	0,004	Spuren	5,400	0,150
Tm₂O₃	0,010	0,510	0,001	Spuren	0,900	0,020
Yb₂O₃	0,120	0,510	0,001	Spuren	6,200	0,080
Lu₂O₃	0,040	0,100	Spuren	Spuren	0,400	Spuren
Y₂O₃	2,410	3,030	0,091	0,500	60,800	4,300
Summe	100,000	100,000	99,862	100,100	100,000	97,350

2.1.3.3 Lagerstätten

Seltenerdlagerstätten existieren in einer großen Bandbreite an magmatischen, sedimentären und metamorphen Gesteinen. Die Konzentration und Verteilung der Seltenen Erden in den Lagerstätten ist beeinflusst durch die Gesteinsbildung und hydrothermale Prozesse wie Anreicherung in Magmen oder hydrothermalen Lösungen, Trennung in Mineralphasen und durch Fällung sowie anschließende Umverteilung und Konzentrierung durch Verwitterung und andere Oberflächenprozesse.

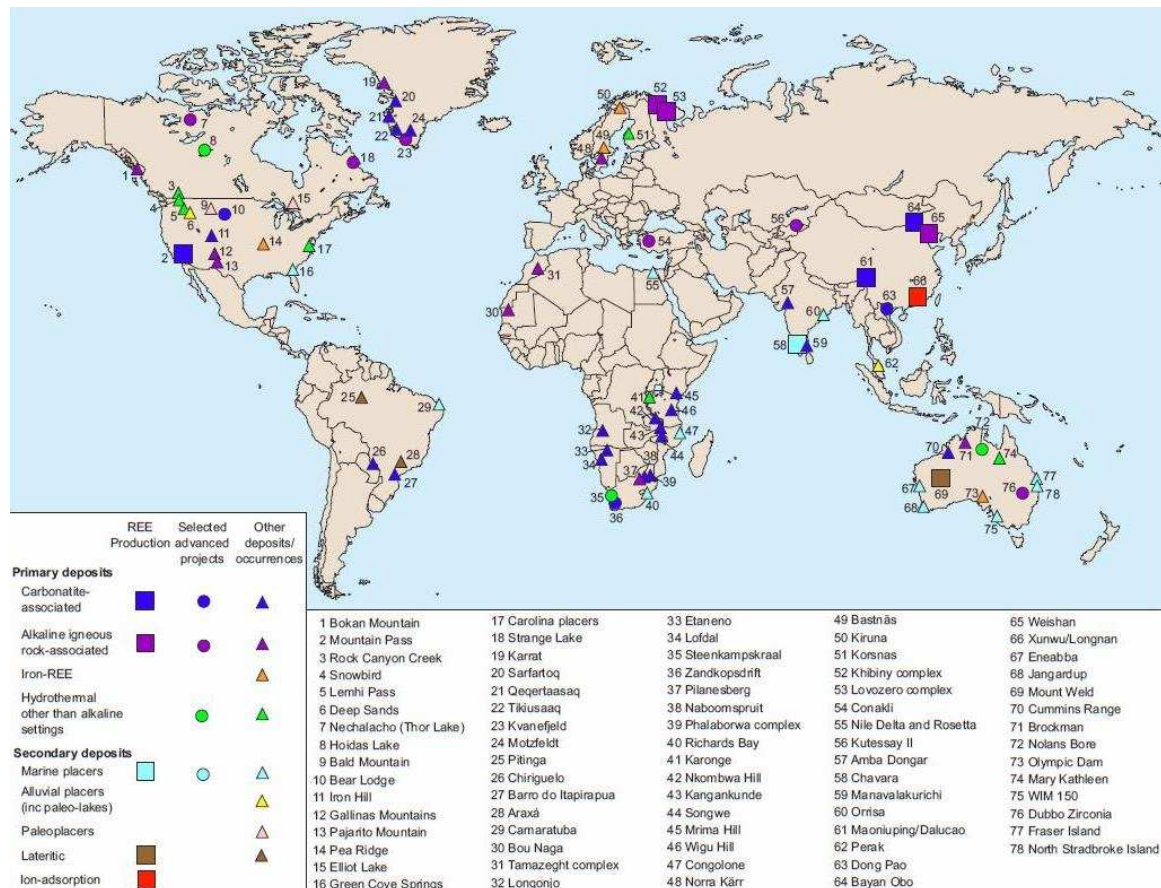


Abbildung 4: Globale Verteilung von Seltenerdvorkommen, -lagerstätten und -minen [6]

Die Seltenerdlagerstätten können allgemein in Lagerstätten primären und sekundären Ursprungs eingeteilt werden. Zu den Lagerstätten primären Ursprungs zählen hauptsächlich Lagerstätten, die durch magmatische oder hydrothermale Prozesse entstanden sind. Zu den Lagerstätten sekundären Ursprungs zählen Lagerstätten, die durch Verwitterung und Sedimentation entstanden sind. Allerdings ist die Klassifizierung einiger Lagerstätten aufgrund unklarer Genese sowie der Überlagerung mehrerer geologischer Prozesse schwierig [6][12]. Eine Übersicht über die wichtigsten Lagerstättentypen sowie Beispiele gibt Tabelle 9. Die globale Verteilung von Seltenerdvorkommen, -lagerstätten und -minen ist in Abbildung 4 dargestellt. Im Folgenden werden die wichtigsten Lagerstättentypen, untergliedert in primäre und sekundäre Lagerstätten, kurz beschrieben.

Tabelle 9: Schlüsselcharakteristika und Beispiele wichtiger Seltenerdlagerstättentypen. Einige aufgelistete Lagerstätten können in mehr als eine Lagerstättenklasse fallen [6].

Lagerstättentyp	Kurzbeschreibung	Dokumentierte Anzahl	Typische Gehalte und Tonnagen	Beispiele
Primäre Lagerstätten				
Carbonatit assoziiert	Lagerstätten assoziiert mit carbonatitreichen magmatischen Gesteinen assoziiert mit alkalimagmatischen Provinzen und Zonen großer Verwerfungen	107	Einige zehntausend Tonnen bis mehrere hundert Millionen Tonnen, 0,1 – 10 % SEO, z. B. Bayan Obo: 750 Mio. t. mit 4,1 % SEO	Mountain Pass, USA; Bayan Obo, China; Okorusu, Namibia; Amba Dongar, Indien; Barra do Itapirapuã, Brasilien; Iron Hill, USA
Assoziiert mit alkalimagmatischen Gesteinen	Lagerstätten assoziiert mit magmatischen Gesteinen charakterisiert durch hohe Gehalte an Alkalimineralen und Anreicherung von High Field Strength Elements (HFSE)	122	Typisch < 100 Mio. t (Lovozero > 1000 Mio. t) Gehalt variiert, typischerweise < 5%, z. B. Thor Lake: 64,2 Mio. t. mit 1,96 % SEO	Ilimaussaq, Grönland; Khibina u. Lovozero, Russland; Thor Lake u. Strange Lake, Kanada; Weishan, China; Brockman, Australien; Pajarito Mountain, USA
Eisen-Seltenerd-Lagerstätten (Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätten)	Kupfer-Gold-Lagerstätten reich an Eisenoxid, unterschiedlich in Charakter und Form	4	z. B. Olympic Dam: 2000 Mio. t. mit 0,3295 % SEO	Olympic Dam, Australien; Pea Ridge, USA
Hydrothermale Lagerstätten (ohne Bezug zu alkalimagmatischen Gesteinen)	Typischerweise Quarz, Fluorit, polymetallische Gänge und Pegmatite verschiedenen Ursprungs	63	Typischerweise < 1 Mio. t, selten bis zu 50 Mio. t, Gehalt variiert, typischerweise 0,5 – 4 % SEO, selten bis 12 %, z. B. Lemhi Pass: 39 Mio. t mit 0,51 % SEO	Karonge, Burundi; Naboomspuit u. Steenkampskraal, Südafrika; Lemhi Pass, Snowbird u. Bear Lodge, USA; Hoidas Lake, Kanada
Sekundäre Lagerstätten				
Marine Seifen	Anreicherungen von widerstandsfähigen schweren Mineralen, konzentriert durch Küstenprozesse, Fundorte	264	Tonnagen variieren stark, gewöhnlich zwischen einigen zehntausend und 1 – 3 Mio. t,	Eneabba, Jangardup, Capel, WIM 150, North Stradbroke Island, Australien; Green Cove Springs,

	an oder nahe existierenden Küstenlinien		typischerweise < 0,1 % Monazit, z. B. Jangardup: 30 Mio. t mit 0,046 % Monazit	USA; Richards Bay, Südafrika; Chavara, India
Alluviale Seifen	Anreicherungen von widerstandsfähigen schweren Mineralen in Flussbetten	78	Einige zehntausend Tonnen bis < 200 Mio. t, typischerweise < 0,1 % Monazit	Perak, Malaysia; Chavara, India; Carolina Monazite Belt u. Horse Creek, USA; Guangdong, China
Paleoseifen	Sehr alte Seifen, die verdichtete, zementierte Gesteine gebildet haben	13	Einige zehntausend Tonnen bis hundert Millionen Tonnen, typischerweise < 0,1 % SEO	Elliot Lake, Canada; Bald Mountain, USA
Lateritische Lagerstätten	Oberflächenlagerstätten, die durch intensive chemische Verwitterung von seltenerdreichen magmatischen Gesteinen entstanden sind	42	Einige zehntausend Tonnen bis mehrere hundert Millionen Tonnen, 0,1 – 10 % SEO, z. B. Mount Weld: 12,24 Mio. t mit 9,7 % SEO (stellenweise bis 40 % SEO)	Mount Weld, Australien; Araxá, Brasilien; Kangankunde, Malawi
Ionenadsorptionstone	Tonlagerstätten, die durch Verwitterung seltenerdreicher Granite entstanden sind	>100	Meistens < 10.000 t, geringe Gehalte (0,03 – 0,35 % SEO)	Longnan u. Xunwu; China

2.1.3.3.1 Lagerstätten primären Ursprungs

Der Großteil der leichten Seltenen Erden wird heute aus Carbonatiten gewonnen. Diese sind aus CO₂-reichen und SiO₂-armen Magmen aus dem oberen Erdmantel entstanden, die in die Erdkruste eingedrungen und erstarrt sind, ohne die Oberfläche zu erreichen. Carbonatite enthalten fast ausschließlich leichte Seltene Erden in Mineralen wie Bastnäsit, Allanit und Apatit. Falls Monazit ein Bestandteil ist, weist dieser einen sehr hohen Anteil an Seltenen Erden und nur geringe Gehalte an Thorium und Calcium auf. Wichtige Beispiele sind die Bayan Obo Mine in China sowie die Mountain Pass Mine in Kalifornien [6][12].

Alkalimagmatische Gesteine bilden sich aus Magmen, die so hohe Konzentrationen an Alkalimetallen enthalten, dass sie natrium- und kaliumhaltige Minerale ausscheiden, die

normalerweise nicht in anderen Gesteinen auftreten. Aus dieser Gruppe sind besonders die peralkinen Magmatite für die Seltenerdlagerstättenbildung wichtig, da sie neben der extremen Anreicherung an Alkalimetallen sogenannte High Field Strength Elements (HFSE) wie Zirkonium, Titan, Yttrium, Niob und Lanthanoide enthalten. Die Bildung von HFSE-Mineralen in Alkalimagmatiten ist nur unzureichend verstanden. Man geht aber davon aus, dass die Anreicherung der HFSE ein Ergebnis magmatischer Prozesse ist, teilweise in Verbindung mit hydrothermalen Prozessen. Für die Seltenerdproduktion ist die Lovozero Lagerstätte in Russland wichtig, aus der Loparit gewonnen wird, der neben Tantal und Niob auch Seltene Erden enthält [6][13].

Auch Eisenoxid-Kupfer-Gold-Lagerstätten (Olympic Dam Typ, benannt nach der großen Kupfer-Uran-Silber-Gold-Lagerstätte in Südastralien) können Seltene Erden enthalten, auch wenn diese kein definierendes Charakteristikum dieser Lagerstätten sind, da viele Lagerstätten dieses Typs keine Seltenen Erden enthalten. In diesen Lagerstätten liegen die Seltenerdminerale (Bastnäsit, Monazit, Xenotim, Allanit, Parazit und Apatit) zusammen mit Hämatit, Magnetit, Kupfersulfiden und zum Teil Quarz, Uranit und Thorit vor [6].

Auch hydrothermale Lösungen, die durch die Reaktion von heißem Untergrundwasser mit der Erdkruste entstanden sind, können Seltene Erden enthalten. Da die leichten Seltenen Erden schlechter löslich sind als die schweren, fallen die leichten Seltenen Erden zuerst aus, wodurch die schweren Seltenen Erden in den Lösungen angereichert werden. Daher enthalten hydrothermale Lagerstätten häufig Minerale wie Xenotim, die überwiegend schwere Seltene Erden enthalten [12].

2.1.3.3.2 Lagerstätten sekundären Ursprungs

Seifenlagerstätten sind Anreicherungen widerstandsfähiger schwerer Minerale, die mit Sand und Kies durch Flüsse oder Küstenprozesse transportiert und abgelagert wurden. Diese Minerale können aus einer großen Bandbreite primärer Quellen stammen und enthalten Minerale reich an Titan, Zirkonium und Seltenen Erden. Die meisten Seifen, die signifikante Gehalte an Seltenen Erden besitzen, stammen aus dem Tertiär und Quartär, auch wenn in einigen Ländern Lagerstätten aus dem Precambrium, sogenannte Paleoseifen, gefunden worden sind. Weltweit sind mehr als 360 Lagerstätten bekannt. Das wichtigste Seltenerdmineral in Seifenlagerstätten ist Monazit, untergeordnet treten auch Xenotim, Fergusonit, Euxenit, Samarskit, Allanit, Knochit, Pyrochlor und Loparit auf.

Die wichtigsten Seifenlagerstätten sind marinen Ursprungs, die sich an oder in der Nähe heutiger Küstenlinien durch Strömungen, Gezeiten und Wellenbewegungen gebildet haben. Diese Lagerstätten werden in großem Umfang wegen ihres Titan- und Zirkoniumgehaltes ausgebeutet.

In den 1980iger Jahren waren australische Titan-Zirkonium-Seifenlagerstätten, aus denen Monazit und Xenotim gewonnen wurden, einige der wichtigsten Seltenerdquellen. Heute spielt die Gewinnung von Seltenen Erden aus Seifenlagerstätten aufgrund des hohen Thoriumgehaltes des Monazits und der damit verbundenen Radioaktivität fast keine Rolle mehr. Da der Monazitgehalt der Lagerstätten in der Regel bei unter 0,1 % liegt und nur selten bis zu ein oder zwei Prozent erreicht, war die Gewinnung von Monazit nur durch die Gewinnung weiterer Minerale wirtschaftlich [6].

Lateritische Lagerstätten sind jene, die durch Verwitterung von Gesteinen in tropischen Gebieten entstanden sind. Durch die Verwitterung werden bestimmte Elemente ausgelaugt, z. B. Calcium und Magnesium, wodurch weniger mobile Elemente wie Eisen oder Aluminium im Rückstand aufkonzentriert werden. Ist das ursprüngliche Gestein reich an Seltenen Erden, können unter speziellen Umständen auch Seltene Erden in wirtschaftlich interessanten Konzentrationen, z. B. als Phosphate, angereichert werden. Ein wichtiges Beispiel für eine lateritische Lagerstätte ist die australische Mount Weld Mine, die außergewöhnlich hohe Seltenerdkonzentrationen von bis zu 40 % SEO überwiegend in Form von phosphathaltigen Seltenerdmineralen besitzt [6].

Ionenadsorptionstone sind Lagerstätten, die durch die Verwitterung seltenerreicher Granite entstanden sind. Es wird vermutet, dass die Seltenen Erden nach dem Auflösen der Primärminerale von Tonmineralen wie Kaolin in Form hydratisierter Ionen oder hydratisierter Hydroxide adsorbiert wurden. Die seltenerreichen Tonschichten sind zwischen 5 – 30 m dick (meistens 8 – 10 m) und kommen überwiegend in den südchinesischen Provinzen Jiangxi, Guangdong, Hunan und Fujian vor. Die Lagerstätten sind relativ klein (3.000 – 12.000 t SEO) mit geringen Seltenerdkonzentrationen von 0,03 – 0,35 %. Sie haben in den letzten Jahren trotzdem stark an Bedeutung gewonnen, da sie hohe Gehalte an den relativ seltenen schweren Seltenen Erden besitzen und nur äußerst geringe Gehalte an radioaktiven Elementen aufweisen [6].

2.1.3.4 Ressourcen und Reserven

Aufgrund der Qualität und Verfügbarkeit der Daten gibt es keine genauen Angaben über die weltweiten Ressourcen an Seltenen Erden. Die Reserven werden vom United States Geological Survey (USGS) auf ca. 114 Mio. t geschätzt, wovon 48 % in China liegen, 17 % in der Gemeinschaft unabhängiger Staaten, 12 % in den USA, 3 % in Indien sowie 1 % in Australien. Die verbleibenden 19 % verteilen sich auf Kanada, Malaysia, Brasilien, Grönland, Südafrika, Namibia, Kenia, Tansania, Angola, Mauretanien, Burundi, Malawi, Vietnam, Thailand, Indonesien, Finnland, Schweden und die Türkei. Es lässt sich also festhalten, dass die Seltenen Erden insgesamt betrachtet breit verteilt sind, was auch schon durch Abbildung 4 deutlich wurde. Des Weiteren ist im 21. Jahrhundert angesichts des Verbrauchs von jährlich 124.000 t (2008) selbst bei einem deutlichen Anstieg des Verbrauchs nicht von einer geologischen Knappheit

auszugehen. Betrachtet man die Reserven differenziert nach leichten und schweren Seltenen Erden, so ergibt sich zumindest in Bezug auf die Verteilung ein etwas anderes Bild, da vermutet wird, dass die chinesischen Ionenadsorptionstone ca. 80 % der Reserven an den selteneren schweren Seltenen Erden enthalten [6].

2.1.4 Gewinnung

2.1.4.1 Bergbau

Aufgrund der Vielzahl verschiedener Seltenerdlagerstätten werden die Seltenen Erden durch sehr verschiedene Abbaufverfahren gewonnen. Da die Seltenen Erden in vielen Fällen nur als Nebenprodukt bei der Gewinnung anderer Metalle anfallen, bestimmen diese häufig Wirtschaftlichkeit und Abbaumethode. Bei den Abbaumethoden überwiegt der Tagebau deutlich.

2.1.4.1.1 Tagebau

Tagebau ist im Allgemeinen sicherer und wirtschaftlicher zu betreiben als untertägiger Abbau. Typischerweise werden massive Erzkörper, häufig mit relativ geringen Erzgehalten, die dicht unter der Erdoberfläche (< 100 m) liegen, im Tagebau abgebaut. Bei dieser Abbaumethode wird i. d. R. zuerst die nicht vererzte Deckschicht abgetragen und das Erz anschließend durch Sprengen oder Baggern gewonnen. Das so gewonnene Erz wird anschließend mit SKW oder Bandförderanlagen zur Aufbereitung abtransportiert. Große Seltenerdlagerstätten, die im Tagebau abgebaut werden, sind Mountain Pass (USA), Mount Weld (Australien) und Bayan Obo (China). In den ersten beiden Lagerstätten werden nur Seltene Erden gewonnen, in der Bayan Obo Mine fallen die Seltenen Erden als Nebenprodukt des Eisenerzabbaus an.

Der Abbau von Schwermineralsanden ist abhängig davon, ob die Vorkommen unter Wasser oder auf dem Land liegen. Befinden sich diese auf dem Land, können die Sande i. d. R. einfach mit Baggern abgebaut und mit SKW zur Aufbereitung transportiert werden. Sprengen ist nur sehr selten nötig, wenn die Sande durch eisen- oder calciumhaltige Fällprodukte lokal zementiert sind. Unter Wasser liegende Vorkommen werden mit Schwimmbaggern gewonnen. In Schwermineralsanden sind die Seltenen Erden im Allgemeinen ein Nebenprodukt der Titan-, Zirkonium- oder Zinnengewinnung. Nur in Brasilien wurde ein Vorkommen allein aufgrund des Monazits abgebaut, allerdings aufgrund des Thoriumgehaltes [6][8].

2.1.4.1.2 Untertägiger Abbau

In Abhängigkeit von der Struktur der Lagerstätte werden beim untertägigen Abbau verschiedene Abbaumethoden angewendet wie beispielsweise Kammer-Pfeiler-Bau. Das Erz wird typischerweise über Bohren und Sprengen gewonnen.

Kammer-Pfeiler-Bau wurde u. a. in der Elliot Lake Mine in Kanada angewendet, wo die Seltenen Erden als Nebenprodukt der Uranproduktion gewonnen wurden. Loparit aus dem Lovozero Komplex in Russland wird sowohl im Tage- als auch im Untertagebau gewonnen. Die Seltenen Erden sind hier ein Nebenprodukt der Tantal- und Niobproduktion [6][8][13].

2.1.4.1.3 In-situ-Verfahren

Die Gewinnung von Seltenen Erden aus Ionenadsorptionstonen erfolgt heute durch In-situ-Laugung. Früher wurden die Tone im Tagebau abgebaut und die Seltenen Erden durch Haufen- oder Beckenlaugung gewonnen. Aufgrund großer Umweltschäden wurde diese Art der Gewinnung eingestellt. Darüber hinaus hat die In-situ-Laugung wirtschaftliche Vorteile, da Bergbau und Aufbereitung entfallen.

Für die In-situ-Laugung werden in die Lagerstätte Löcher gebohrt und Ammoniumsulfatlösung durch die Lagerstätte gepumpt. Durch eine Ionenaustauschreaktion lösen sich die Seltenen Erden und die Lösung wird über tieferliegende Löcher abgepumpt. Die Seltenerdgewinnung aus der beladenen Lauge erfolgt entweder durch Fällung mit Ammoniumcarbonat oder Oxalsäure. Die Fällprodukte werden ggf. durch Glühen in die Oxide überführt [6][3][8].

2.1.4.2 *Aufbereitung*

Nach der bergbaulichen Gewinnung der Erze ist das Ziel der Aufbereitung, die Seltenerdkonzentration zu erhöhen. Aus wirtschaftlichen Gründen erfolgt die Aufbereitung i. d. R. auf oder nahe dem Minengelände. Allgemein besteht die Aufbereitung aus den zwei Hauptschritten Zerkleinern und Sortieren. Im ersten Schritt wird das Erz mit Hilfe von Brechern und Mühlen zerkleinert, um die seltenerdhaltigen Minerale zu liberieren. Im zweiten Schritt erfolgt eine Abtrennung dieser durch geeignete Sortierverfahren wie Flotation, Dichtentrennung, elektrostatische Sortierverfahren etc. von den Gangmineralen und somit die Erzeugung eines Erzkonzentrates, das anschließend nasschemisch oder durch direkte Chlorierung weiterverarbeitet werden kann.

Aufgrund der unterschiedlichen Lagerstättentypen variieren die Aufbereitungsverfahren erheblich. In vielen Fällen sind die Seltenen Erden nur ein Produkt der Aufbereitung. Eine Ausnahme stellt die Mountain Pass Mine dar, in der nur Bastnäsit gewonnen wird. Typische Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von Monazit aus Schwermineralsanden sowie Bastnäsit aus dem Erz der Mountain Pass Mine in Kalifornien sind in Abbildung 5 und Abbildung 6 dargestellt [6][8].

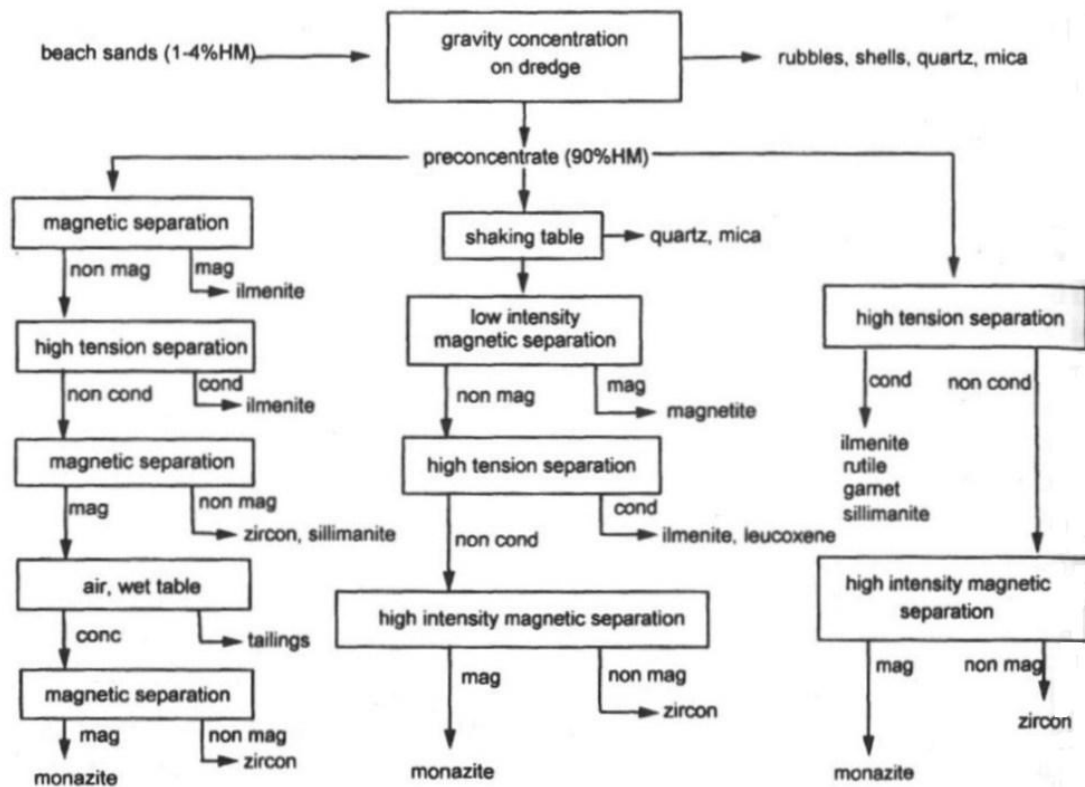


Abbildung 5: Typische Aufbereitungsverfahren für Schwermineralsande [8]

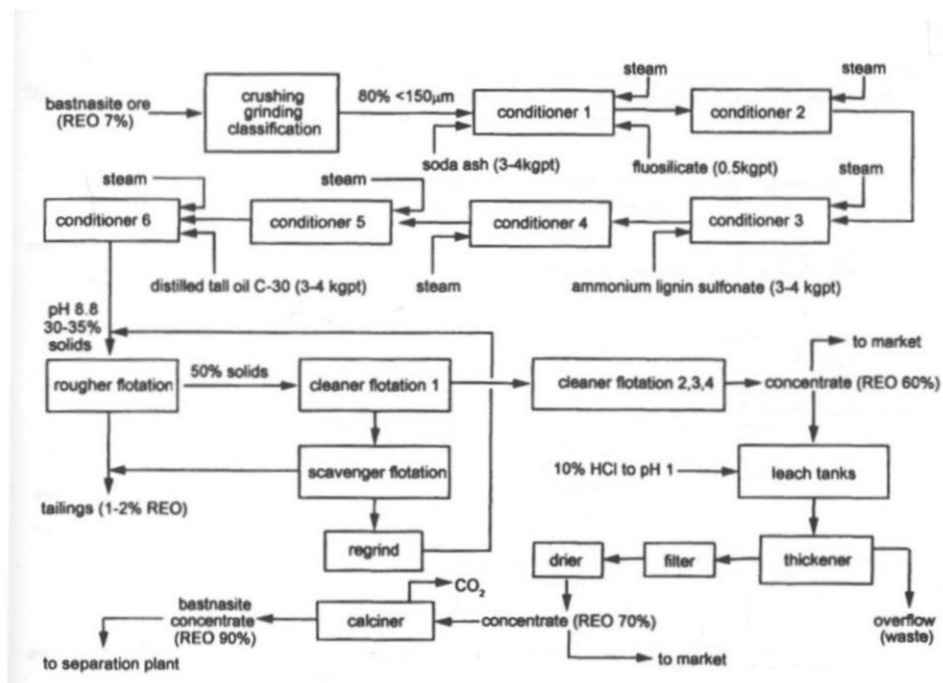


Abbildung 6: Vereinfachtes Fließbild für die Gewinnung von Bastnäsit aus der Mine Mountain Pass [8]

2.1.4.3 Nasschemische Aufschlüsse

Am Ende der Aufbereitung stehen Seltenerdkonzentrate, die überwiegend mit Säuren oder Natronlauge teilweise in Kombination mit vorgeschalteten Röstungen aufgeschlossen werden. Weiterhin ist der Aufschluss durch direkte Chlorierung bei hohen Temperaturen möglich (siehe Kap. 2.1.4.4). Im Folgenden werden die wichtigsten Aufschlüsse für Bastnäsit, Monazit sowie einige weitere Seltenerdminerale beschrieben.

2.1.4.3.1 Bastnäsit

Bastnäsitkonzentrate lassen sich grundsätzlich mit Säuren und Alkalien aufschließen, allerdings werden überwiegend Säureaufschlüsse, insbesondere mit Schwefel- und Salzsäure, eingesetzt. Ein grundsätzliches Problem von Bastnäsitaufschlüssen ist das im Mineral enthaltene Fluorid, da Seltenerdfluoride auch in Säuren unlöslich sind.

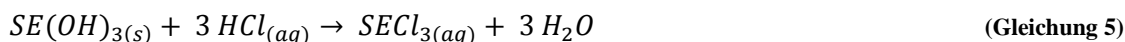
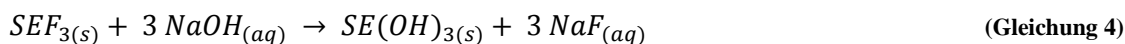
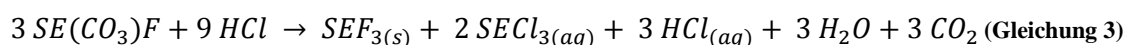
In China erfolgt der Aufschluss von Bastnäsitkonzentraten mit konzentrierter Schwefelsäure in Drehrohröfen bei ca. 500 °C. Dabei wird die Fluorocarbonatmatrix zerstört und CO₂ und HF gehen in die Gasphase über. Die Seltenen Erden bleiben als Sulfate zurück, werden mit Wasser ausgelaugt und durch Zugabe von Natriumchlorid als Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate gefällt. Die Doppelsulfate werden mit konzentrierter Natronlauge in Seltenerdhydroxide überführt, die anschließend in Salzsäure gelöst werden. Raffination und Trennung erfolgen mittels Solventextraktion [6][7][8].

Für das Bastnäsitkonzentrat der Mountain Pass Mine wurden im Laufe der Jahrzehnte verschiedene Verfahren entwickelt. Die Flotationskonzentrate enthielten ca. 60 % SEO und ließen sich durch selektive Laugung von Calcium- und Strontiumcarbonaten mit 10 %iger Salzsäure auf ca. 70 % SEO anreichern. Durch Kalzinierung ließ sich das Konzentrat weiter auf 85 – 90 % anreichern. Alle drei Konzentrate wurden sowohl verkauft als auch von Molycorp weiterverarbeitet [8][12].

Im Molycorp-Prozess wurden die Flotationskonzentrate bei 620 °C oxidierend geröstet. Dabei wurde CO₂ in die Gasphase ausgetrieben und Ce₂O₃ zu CeO₂ oxidiert. Die Laugung des gerösteten Flotationskonzentrates erfolgte mit 30 %iger Salzsäure, wobei sich nur die dreiwertigen Seltenen Erden lösten. Der Rückstand, der zwischen 65 und 70 % SEO mit 55 – 60 % CeO₂ sowie unlösliche Seltenerdfluoride enthielt, stellte ein marktfähiges Produkt dar. Aus der Lösung der dreiwertigen Seltenerdchloride wurden mittels Solventextraktion Europium und weitere Lanthanoide gewonnen [8].

In einem weiteren auch von der Molycorp entwickelten Verfahren wurde Bastnäsit ohne Röstung mit heißer konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen. Ein Teil der Seltenen Erden verblieb in Form von Fluoriden im Rückstand, dessen Umsetzung mit heißer konzentrierter Natronlauge erfolgte,

wobei die Seltenerdfluoride in Hydroxide umgewandelt und Fluorid als Natriumfluorid gelöst wurde. Die Seltenerdhydroxide dienten anschließend zur Neutralisation überschüssiger Salzsäure des ersten Aufschlusses. Folgende Gleichungen 3 – 5 fassen die Prozessschritte zusammen [7][8]:



In der Anlage von Thorium Ltd. in Großbritannien erfolgte der Aufschluss von Bastnäsit mit heißer konzentrierter Natronlauge. Dadurch konnte das Fluorid als Natriumfluorid gelöst werden und die Seltenen Erden verblieben als Hydroxide im Rückstand. Die Seltenerdhydroxide wurden anschließend in Salzsäure gelöst und als Hexahydrate ($SECl_3 \cdot 6 H_2O$) auskristallisiert oder direkt aufgetrennt [7][8].

2.1.4.3.2 Monazit

Der Aufschluss von Monazit ist mit Natronlauge und mit Schwefelsäure möglich. Eingesetzt werden überwiegend Aufschlüsse mit Natronlauge, da als vermarktbare Nebenprodukt Natriumphosphat anfällt und die Seltenen Erden als Chloride gewonnen werden, was für die weitere Verarbeitung Vorteile hat. Ein grundsätzliches Problem bei der Verarbeitung von Monazit ist, zumindest aus heutiger Sicht, der oft hohe Thoriumgehalt der Monazite. Früher war die Hauptmotivation für die Verarbeitung von Monazit der Thoriumgehalt.

Bei den alkalischen Aufschlüssen werden die Monazitkonzentrate mit heißer (ca. 140 °C), konzentrierter Natronlauge (50 – 75 %) aufgeschlossen.

Nach dem Aufschluss wird das Natriumphosphat mit heißem Wasser ausgewaschen und die Hydroxide werden abfiltriert. Das Natriumphosphat wird auskristallisiert und als Nebenprodukt verkauft. Die Hydroxide werden anschließend in Salz- oder Salpetersäure gelöst und weiterverarbeitet. Wird der pH-Wert beim Lösen bei 4 gehalten, gehen ausschließlich die Seltenerdhydroxide in Lösung, da Thoriumhydroxid bei diesem pH-Wert unlöslich ist. Zurück bleibt ein verunreinigtes, radioaktives Thoriumhydroxid.

Aufschlüsse mit konzentrierter Schwefelsäure bei 200 – 230 °C wurden vor allem in den USA angewendet. Nach dem Aufschluss werden die Seltenen Erden aus dem kristallinen hygroskopischen Rückstand mit kaltem Wasser gelöst. Je nach Reaktionsbedingungen bleibt Thorium überwiegend ungelöst oder geht vollständig mit in Lösung. Aus der Sulfatlösung werden anschließend Thorium und die Seltenen Erden durch Fällungen und/oder Solventextraktion selektiv abgetrennt [7][8][12].

2.1.4.3.3 Andere Minerale

Xenotim lässt sich ähnlich wie Monazit mit heißer konzentrierter Schwefelsäure bei 250 – 300 °C, mit flüssigem Natriumhydroxid bei 400 °C oder NaCO_3 bei 900 °C aufschließen. Im Vergleich zu Monazitaufschlüssen wird aufgrund der höheren Stabilität des Xenotims deutlich mehr Energie für den Aufschluss benötigt [7][8].

Für die Gewinnung von Seltenen Erden aus Apatit als Nebenprodukt der Phosphorsäure- bzw. Düngerproduktion werden in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, die stark von dem Produktionsprozess des Primärproduktes abhängen. Dasselbe gilt für Seltene Erden, die als Nebenprodukt der Uranproduktion gewonnen werden oder wurden, z. B. aus dem Elliot Lake Uranerz in Kanada.

Auch für den Aufschluss komplexer Minerale wie Pyrochlor, Euxenit etc., die zukünftig für die Seltenerdproduktion eine wichtige Rolle spielen könnten, werden in der Literatur verschiedene Aufschlüsse beschrieben. Die Aufschlüsse orientieren sich häufig nicht nur an der Gewinnung der Seltenen Erden, sondern auch an weiteren wertvollen Metallen wie beispielsweise Niob und Tantal. So werden für Euxenit beispielsweise Aufschlüsse mit Flusssäure beschrieben, um Niob und Tantal zu lösen. Die Seltenen Erden bleiben als Fluoride zurück und werden mit heißer konzentrierter Schwefelsäure in die Sulfate umgesetzt, wobei das Fluorid als Fluorwasserstoff in die Gasphase ausgetrieben wird [7][8][12].

2.1.4.4 *Direkte Chlorierung*

Neben nasschemischen Aufschlüssen lassen sich viele Seltenerdminerale, u. a. Bastnäsit, Monazit, Xenotim, Allanit, Euxenit und Gadolinit, auch durch direkte Chlorierung bei 1000 – 1200 °C in Schachtföfen aufschließen. Industriell eingesetzt wurde die direkte Chlorierung unter anderem in Deutschland von der Goldschmidt AG zum Aufschluss von Bastnäsit und in der ehemaligen Sowjetunion zum Aufschluss von Loparit.

Die direkte Chlorierung von Seltenerdkonzentraten erzeugt in Abhängigkeit der Verunreinigungen zwei Gruppen von Chloriden. Zum einen bei oben genannten Temperaturen flüchtige Chloride wie AlCl_3 , FeCl_3 , POCl_3 , SiCl_4 , ThCl_4 , NbOCl_3 , NbCl_5 und TaCl_5 , deren Austrag über die Gasphase erfolgt, und zum anderen nicht flüchtige Chloride der Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle, die sich in der Schmelze sammeln und abgestochen werden. Die wasserfreien Chloride können bei Einsatz von Bastnäsit direkt per Schmelzflusselektrolyse zu Mischmetall reduziert oder nasschemisch weiterverarbeitet werden. Im Folgenden wird der Prozess zur direkten Chlorierung der Goldschmidt AG kurz erklärt, der in den 1950iger und 1960iger Jahren entwickelt wurde. Andere Prozesse funktionieren ähnlich.

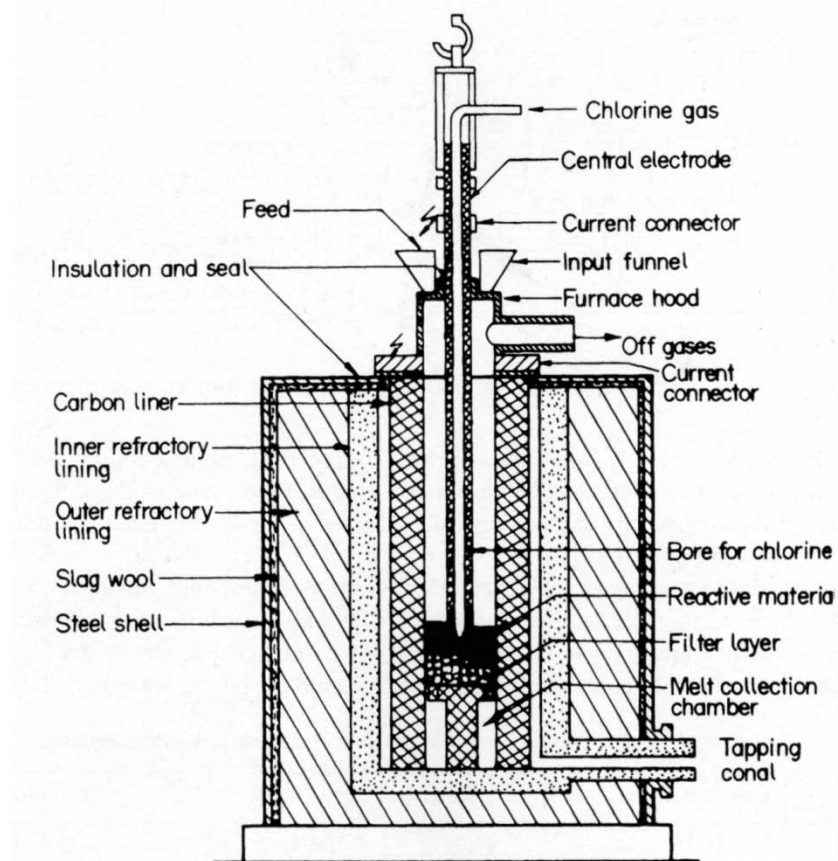


Abbildung 7: Schematische Darstellung des ChlorierungsOfens der Goldschmidt AG [5]

Zur Chlorierung wurde das Erz mit einer Korngröße $< 0,2 \text{ mm}$ mit Kohlenstaub und einem Binder pelletiert. Die getrockneten Pellets wurden dann dem ChlorierungsOfen zugeführt (Abbildung 7). Der Ofen bestand im Wesentlichen aus einem Zylinder mit Feuerfestauskleidung, der einen einfach austauschbaren Zylinder aus amorphem Kohlenstoff enthielt und die eigentliche Reaktionszone darstellte. Das Chlorgas wurde über ein perforiertes Graphitrohr in die Reaktionszone eingeleitet. Die Reaktionen im Ofen waren selbsterhaltend, sodass über eine Widerstandsheizung lediglich die Strahlungsverluste ausgeglichen werden mussten. Die Abgase wurden in einer Nachverbrennungskammer oxidiert und anschließend erfolgte das Auswaschen überschüssigen Chlorgases mit einer Lauge.

Der Durchsatz des Ofens lag bei 100 t Seltenerdchloriden pro Monat. Alle 400 t musste der Kohlenstoffzylinder ausgetauscht werden, alle 1500 t die Feuerfestauskleidung. Der Chlorverbrauch lag bei $0,9 - 1,0 \text{ kg Cl}_2/\text{kg SECl}_3$, der Energiebedarf bei $0,4 - 0,6 \text{ kWh/kg SECl}_3$.

Als wirtschaftliche Vorteile gegenüber nasschemischen Aufschlüssen wurden die Einfachheit des Verfahrens, geringe Lohn- und Energiekosten, geringer Platzbedarf, sehr hohe Durchsätze sowie die direkte Produktion wasserfreier Chloride angegeben. Insgesamt ist aber festzustellen, dass

sich die direkte Chlorierung nie wirklich durchgesetzt hat und heute so gut wie keine Rolle in der Seltenerdgewinnung spielt [7][8].

2.1.4.5 Trennung

Die Trennung der Seltenen Erden ist eines der schwierigsten Probleme der anorganischen Chemie. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der dreiwertigen Lanthanoide sind die Methoden zur Trennung im Allgemeinen nicht sehr selektiv. Nur in wenigen Ausnahmen wird die Trennung durch die Möglichkeit die Oxidationsstufe in wässriger Lösung zu ändern erleichtert ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$). Die Methoden zur Trennung der dreiwertigen Lanthanoide basieren auf kleinen Unterschieden der Basizität, die aufgrund der Lanthanoidkontraktion mit steigender Ordnungszahl abnimmt, woraus sich Unterschiede in Löslichkeiten, der Hydrolyse von Ionen sowie Komplexen ergeben.

Die Methoden zur Trennung der Seltenen Erden lassen sich generell in zwei Typen untergliedern:

1. Fest-flüssig-Systeme: Zu dieser Gruppe gehören die fraktionierte Kristallisation, die fraktionierte Fällung sowie der Ionenaustausch. Die ersten beiden Methoden haben nur noch historische Bedeutung, Ionenaustausch wird für die Herstellung kleiner Mengen teurer schwerer Seltener Erden heute noch angewendet.
2. Flüssig-flüssig-Systeme: Der Großteil der Seltenen Erden wird heute mittels Solventextraktion getrennt.

Die Verteilung von zwei Seltenerdelementen SE_A und SE_B zwischen den beiden Phasen lässt sich durch die Gleichgewichtskonstanten k_A und k_B beschreiben (Formeln 1 & 2):

$$k_A = \frac{[\text{SE}_A]}{[\text{SE}_A]_{aq}} \quad (\text{Formel 1})$$

$$k_B = \frac{[\text{SE}_B]}{[\text{SE}_B]_{aq}} \quad (\text{Formel 2})$$

wobei $[\text{SE}]$ und $[\text{SE}]_{aq}$ die Konzentrationen in der nichtwässrigen bzw. wässrigen Phase darstellen. Die Selektivität des Trennsystems ist dann gegeben durch den Trennfaktor α (Formel 3):

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \quad (\text{Formel 3})$$

α liegt für benachbarte dreiwertige Seltene Erden bei den verwendeten Prozessen in der Regel zwischen 1,1 und 5, in Einzelfällen werden Trennfaktoren bis zu 10 erreicht. D. h., dass für eine effektive Trennung viele Wiederholungen eines einzelnen Trennschrittes notwendig sind [7][8].

Im Folgenden werden die Trennprozesse kurz beschrieben. Auf die Solventextraktion wird in diesem Kapitel nur kurz eingegangen, da die entsprechenden Prozesse in Kap. 2.3.4 ausführlich beschrieben werden.

2.1.4.5.1 Fraktionierte Kristallisation

Fraktionierte Kristallisation war der erste Prozess, der zur Trennung der Seltenen Erden sowohl im Labor als auch industriell angewendet wurde. Die Methode gilt als die beste der klassischen Trennverfahren, ist aber heute bedeutungslos. Der Reinigungseffekt sinkt mit steigender Reinheit der Kristalle, wodurch die erreichbaren Reinheiten beschränkt sind. Des Weiteren entstehen bei dem Prozess viele Zwischenfraktionen, die erneut behandelt werden müssen.

Zur Trennung der Seltenen Erden mittels fraktionierter Kristallisation wurden mehr als ein halbes Dutzend Salze und Doppelsalze verwendet. Im Allgemeinen funktioniert die Methode für die vorderen Glieder der leichten Seltenen Erden deutlich besser als für Samarium, Europium und die schweren Seltenen Erden, da die Unterschiede in den Ionenradien zwischen den vorderen Gliedern der leichten Seltenen Erden größer sind. Zur Trennung der Yttererden waren zum Teil mehrtausendfache Kristallisationen über mehrere Jahre notwendig, um einzelne Elemente in guten Reinheiten zu isolieren.

Für die Abtrennung von Lanthan sowie die Trennung von Praseodym und Neodym wurden überwiegend Doppellammoniumnitrate $\text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Für die Abtrennung der mittleren Seltenen Erden (Sm – Gd) wurden Doppelmagnesiumnitrate $2 \text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Des Weiteren wurden Doppelmangansalze $2 \text{SE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ zur Trennung der leichten Seltenen Erden verwendet. Für die Trennung der schweren Seltenen Erden wurden Bromate ($\text{SE}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), Ethylsulfate ($\text{SE}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) sowie einige weitere komplexe Salze eingesetzt [5][7][8].

2.1.4.5.2 Fraktionierte Fällung

Die fraktionierte Fällung wurde aufgrund von Filtrationsschwierigkeiten der Hydroxide und zum Teil langsamer Gleichgewichtseinstellungen nur zur Trennung der Seltenen Erden in Gruppen verwendet. Das bekannteste Beispiel ist die Trennung der Seltenen Erden mittels Hydroxidfällung in drei Gruppen, wobei die von Lanthan ($1,0 \cdot 10^{-19}$) zu Lutetium ($2,5 \cdot 10^{-24}$) hin sinkenden Löslichkeitsprodukte der Hydroxide ausgenutzt werden: (1) Yttererden, (2) Praseodym, Neodym und Samarium und (3) eine Fraktion reich an Lanthan und Cer. Ein weiterer Prozess ist die Fällung der Seltenen Erden als Doppelsulfate ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$). Die bessere Löslichkeit der Yttererden ermöglicht eine grobe Trennung von den Ceriterden [5][7].

2.1.4.5.3 Trennung durch Änderung der Oxidationsstufe

Cer und Europium lassen sich relativ einfach von den anderen Seltenen Erden trennen, da neben den dreiwertigen Kationen auch Ce^{4+} und Eu^{2+} in wässrigen Lösungen metastabil sind und durch die unterschiedlichen Wertigkeiten deutlich andere chemische Eigenschaften aufweisen als die dreiwertigen Seltenen Erden.

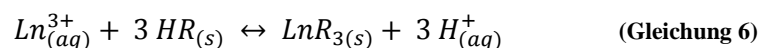
Ce^{3+} lässt sich in wässriger Lösung durch Oxidationsmittel wie Hypochlorit, Wasserstoffperoxid, Luft oder elektrolytisch zu Ce^{4+} oxidieren. Anschließend kann Ce^{4+} selektiv z. B. als $\text{CeO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ ausgefällt oder mittels Solventextraktion abtrennt werden. Eine weitere Möglichkeit die dreiwertigen Seltenen Erden von Ce^{4+} zu trennen besteht darin, Ce^{3+} durch Rösten von Bastnäsit bei ca. 650 °C oder Erhitzen von Seltenerdhydroxiden auf 120 – 130 °C zu oxidieren und die dreiwertigen Seltenen Erden anschließend selektiv mit einer verdünnten Säure auszulaugen.

Zweiwertiges Europium weist ein ähnliches chemisches Verhalten wie die Kationen der Erdalkalimetalle auf, insbesondere wie Strontium (Unlöslichkeit der Sulfate, Löslichkeit der Hydroxide etc.). Eu^{3+} lässt sich in salzsaurer Lösung durch elektrolytische Reduktion oder mit Hilfe von Zinkamalga zu Eu^{2+} reduzieren und anschließend als EuSO_4 selektiv fällen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die dreiwertigen Seltenen Erden als Hydroxide zu fällen, wobei Eu^{2+} in der Lösung verbleibt. Auch eine Trennung mittels Solventextraktion (vgl. Kap. 2.3.4) wird durch die Reduktion deutlich erleichtert [5][7][8].

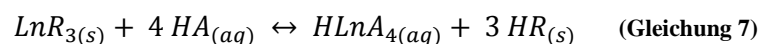
2.1.4.5.4 Ionenaustausch

Ionenaustausch wurde in den späten 1950iger Jahren erstmals für die Trennung von Seltenen Erden im industriellen Maßstab eingesetzt, ist aber ab den 1960iger Jahren aus ökonomischen Gründen zunehmend durch Solventextraktion ersetzt worden. Die Hauptnachteile von Ionenaustausch gegenüber Solventextraktion liegen darin, dass der Prozess nur mit gering konzentrierten Seltenerdlösungen arbeiten kann und dass die Trennung nur mit Hilfe von relativ teuren Chelatkomplexbildnern ausreichende Trennfaktoren erreicht, die im Prozess schwer zu regenerieren sind. Heute wird Ionenaustausch noch zur Trennung von kleinen Mengen Seltener Erden eingesetzt, die sehr hohe Reinheiten erreichen müssen (z. B. für die Elektronikindustrie) und für die Produktion von Seltenen Erden mit sehr kleinem Markt, die nur gelegentlich nachgefragt werden.

Die Tendenz der dreiwertigen Lanthanoidionen Ln^{3+} zum Ionenaustausch mit Kationenaustauschern HR oder deren Salzen (R^- = Anion des organischen Austauscherharzes) gemäß Gleichung 6 wächst mit zunehmendem Ionenradius, also vom Lutetium zum Lanthan hin.



Da dieser Effekt alleine für eine Trennung aber unzureichend ist ($\alpha \approx 1,08$), kombiniert man ihn mit einem zweiten Effekt, der Tendenz zur Komplexbildung. In umgekehrter Richtung wie die Ionenaustausch-Tendenz, d. h. vom Lanthan zum Lutetium, wächst die Tendenz der Lanthanoide zur Bildung anionischer Komplexe mit Komplexbildnern HA oder deren Salzen (A^- = Anion des organischen Komplexbildners) gemäß Gleichung 7.



Gießt man dementsprechend die wässrige Lösung eines Gemisches von Lanthanoidsalzen auf eine Austauschersäule, so reichern sich oben die leichteren und unten die schwereren Lanthanoide an. Wäscht man anschließend die Säule mit der Lösung eines Komplexbildners aus, so werden die unten befindlichen schwereren Lanthanoide leichter als die oberen leichteren in lösliche Komplexsalze überführt, sodass bei geeigneter Länge der Säule die verschiedenen Lanthanoidionen im Eluat in umgekehrter Reihenfolge ihrer Atommassen (Lu zuerst, La zuletzt) erscheinen. Da die Lanthanoide zwar gut getrennt aber sehr verdünnt im Eluat sind, hat die Methode nur Bedeutung in der Analytik.

Bei einem weiteren Trennverfahren durch Ionenaustausch wird auf die zunächst mit Cu^{2+} -Ionen beladene Austauschersäule eine salzsaure Lanthanoidlösung gegeben. Anschließend eluiert man mit einer Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder von Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) bei $\text{pH} = 8,5$. Die so mögliche einfache Trennung von Lanthanoiden stellt heute die wirksamste Methode ihrer Fraktionierung dar und gestattet eine Gewinnung spektroskopisch reiner Lanthanoide in 100 kg-Mengen [5][7][8].

2.1.4.5.5 Solventextraktion

Heute wird Solventextraktion allgemein als das beste Verfahren angesehen, Seltene Erden zu trennen und zu raffinieren, da sich mit dem Verfahren große Volumina gering konzentrierter Lösungen effektiv verarbeiten lassen. Zur Trennung werden Extraktionsmittel aller drei Haupttypen, d. h. kationische, neutrale und anionische Extraktionsmittel eingesetzt. Chelatkomplexbildner sind zumindest für industrielle Prozesse bedeutungslos. Auch wenn im Bereich der Grundlagenforschung eine sehr große Anzahl an Extraktionsmitteln zur Trennung und Refinement von Seltenen Erden untersucht wurde und wird, werden industriell nur etwa ein halbes Dutzend Extraktionsmittel eingesetzt. Dabei handelt es sich um organische Phosphorsäurederivate (D2EHPA, PC-88A, P 507), Carbonsäuren, z. B. Versatic Acid 10, Tributylphosphat und quartäre Ammoniumsalze wie Aliquat 336. Für Details zu den Extraktionsmechanismen siehe Kap. 2.3.4.

Im Gegensatz zum Extraktionsverhalten der verschiedenen Extraktionsmittel, zu dem es eine Vielzahl an Veröffentlichungen gibt, sind die Details der industriell angewendeten Prozesse sehr gut gehütete Geheimnisse. Aus der verfügbaren veröffentlichten Literatur kann man aber schließen, dass die Seltenerdproduzenten ähnliche Herangehensweisen zur Trennung nutzen. Meistens werden die Seltenen Erden in einer ersten Extraktion von Verunreinigungen getrennt und gleichzeitig aufkonzentriert. Hierfür wird häufig D2EHPA eingesetzt, da sich die Verteilungskoeffizienten der Seltenen Erden als Gruppe von den meistens vorhandenen Verunreinigungen deutlich unterscheiden.

Die Seltenen Erden werden anschließend typischerweise im dreiwertigen Zustand voneinander getrennt. Nur Cer und Europium lassen sich relativ einfach durch Änderung der Wertigkeit abtrennen. Sie werden daher häufig zuerst abgetrennt, weil durch die entstehenden Lücken zwischen $_{57}\text{La}$ und $_{59}\text{Pr}$ sowie $_{62}\text{Sm}$ und $_{64}\text{Gd}$ die Trennung der weiteren Seltenen Erden erleichtert wird. Eine weitere natürliche Lücke, die die Trennung erleichtert, liegt zwischen $_{60}\text{Nd}$ und $_{62}\text{Sm}$, da $_{61}\text{Pm}$ aufgrund der Radioaktivität all seiner Isotope nicht in relevanten Konzentrationen in den Erzen vorkommt. Nach der eventuellen Abtrennung von Cer und Europium werden die Seltenen Erden zuerst in Gruppen und dann bei Bedarf weiter bis in die einzelnen Elemente voneinander getrennt. Aufgrund der großen Anzahl an Elementen und der geringen Trennfaktoren sind dafür in Summe mehrere hundert Trennstufen notwendig, woraus sehr komplexe Fließschemata sowie entsprechend hohe Investitions- und Betriebskosten resultieren. Nicht alle Produzenten trennen daher das komplette Spektrum an Seltenen Erden, sondern verkaufen teilweise auch Zwischenprodukte.

Die Auswahl von Extraktionsmittel und Anion der wässrigen Phase erfolgt i. d. R. auf Grundlage von Kosten, technischen Anforderungen sowie Einfluss auf die Prozesskonfiguration. Beispielsweise besitzen kationische Extraktionsmittel häufig eine bessere Selektivität gegenüber neutralen und anionischen Extraktionsmitteln. Dafür benötigt ihre Verwendung aber größere Mengen an Chemikalien, da für die Extraktion eine Base zum Neutralisieren der bei der Extraktion frei werdenden Protonen sowie Säuren zum Waschen und Strippen der organischen Phase notwendig sind. Im Gegensatz dazu lassen sich neutrale und anionische Extraktionsmittel teilweise mit Wasser waschen und stripfen. Daher muss bei der Anlagenauslegung ein Kompromiss zwischen der Selektivität, die die Anzahl der notwendigen Stufen und Kosten für Kapital und Extraktionsmittelmengen in der Anlage bestimmt, sowie den Betriebskosten gefunden werden. Im Folgenden werden zwei typische, stark vereinfachte Fließbilder zur Seltenerdtrennung (Abbildung 8 & Abbildung 9) kurz vorgestellt. Weitere Fließbilder finden sich in Gupta et al. [8] und Xie et al. [14].

Abbildung 8 zeigt den stark vereinfachten Prozess der Shanghai Yue Long Chemical Plant zur Verarbeitung von Monazit. Nach Aufschluss des Monazits mit NaOH werden die Seltenen Erden aus dem Filtrationsrückstand mit Salzsäure gelöst. Aus der chloridischen Lösung werden die Seltenen Erden mit D2EHPA extrahiert und in drei Gruppen geteilt, aus denen wiederum gemischte sowie reine Oxide, Carbonate oder Chloride produziert werden. Neben Seltenen Erden produziert die Anlage auch verschiedene Thorium- und Uranverbindungen sowie Natriumphosphat als Nebenprodukte.

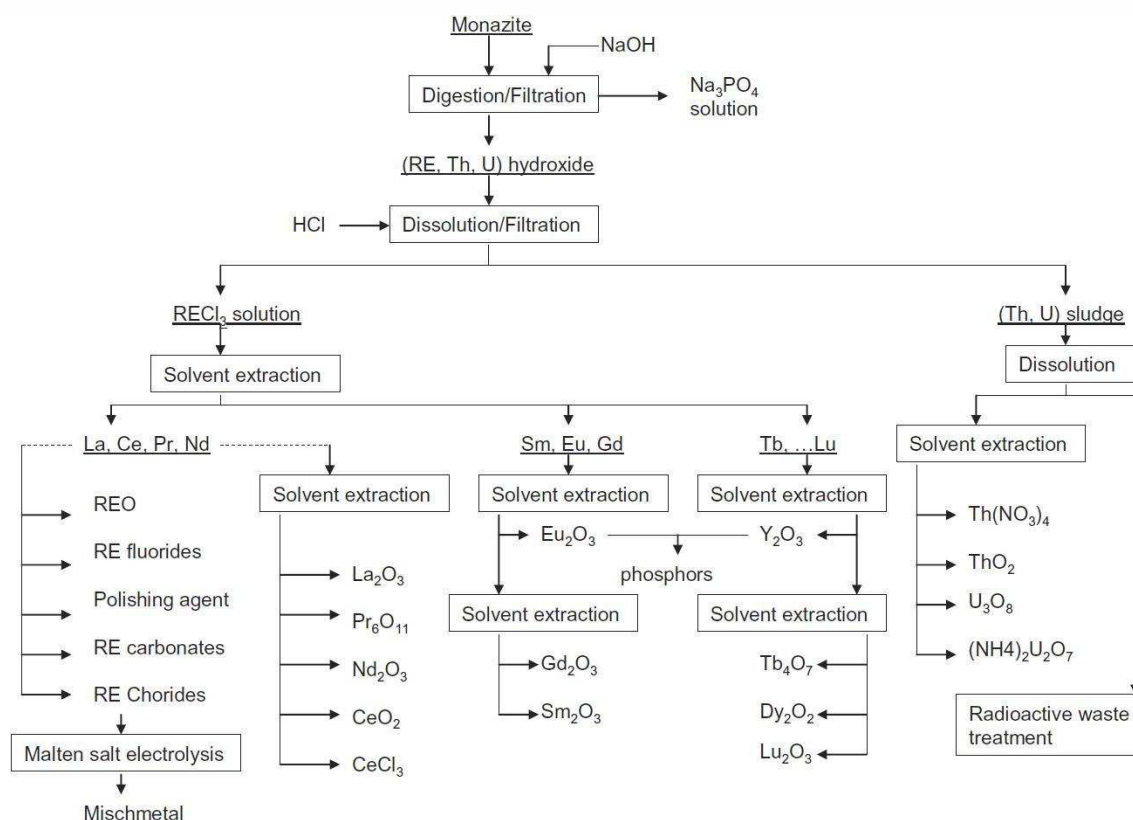


Abbildung 8: Vereinfachtes Fließbild der Shanghai Yue Long Chemical Plant [14]

Abbildung 9 zeigt einen von AS Megeon entwickelten Prozess zur Produktion hochreinen Yttriumoxids aus Xenotim. Nach Aufschluss des Xenotims mit Schwefelsäure folgt eine selektive Extraktion eines Teils der Seltenen Erden mit D2EHPA gefolgt von zwei Wascheinheiten und einer Strippeinheit. La, Ce, Pr, ein Teil des Nd sowie Verunreinigungen wie Fe^{2+} verbleiben im Raffinat. Das extrahierte Yttrium sowie weitere Seltene Erden werden durch selektives Waschen in drei Gruppen getrennt. Die yttriumnitrathaltige Gruppe wird in einen weiteren Solventextraktionskreislauf gegeben, der Tri-caprylmethylamin in der Nitratform als Extraktionsmittel verwendet. Hiermit werden die leichteren Seltenen Erden extrahiert, während Y, Tm, Yb und Lu im Raffinat verbleiben, das in einen dritten Solventextraktionskreislauf überführt wird. In diesem wird mittels eines Tri-caprylmethylamin- NH_4SCN -Systems ein hochreines Yttriumoxid gewonnen [8][14].

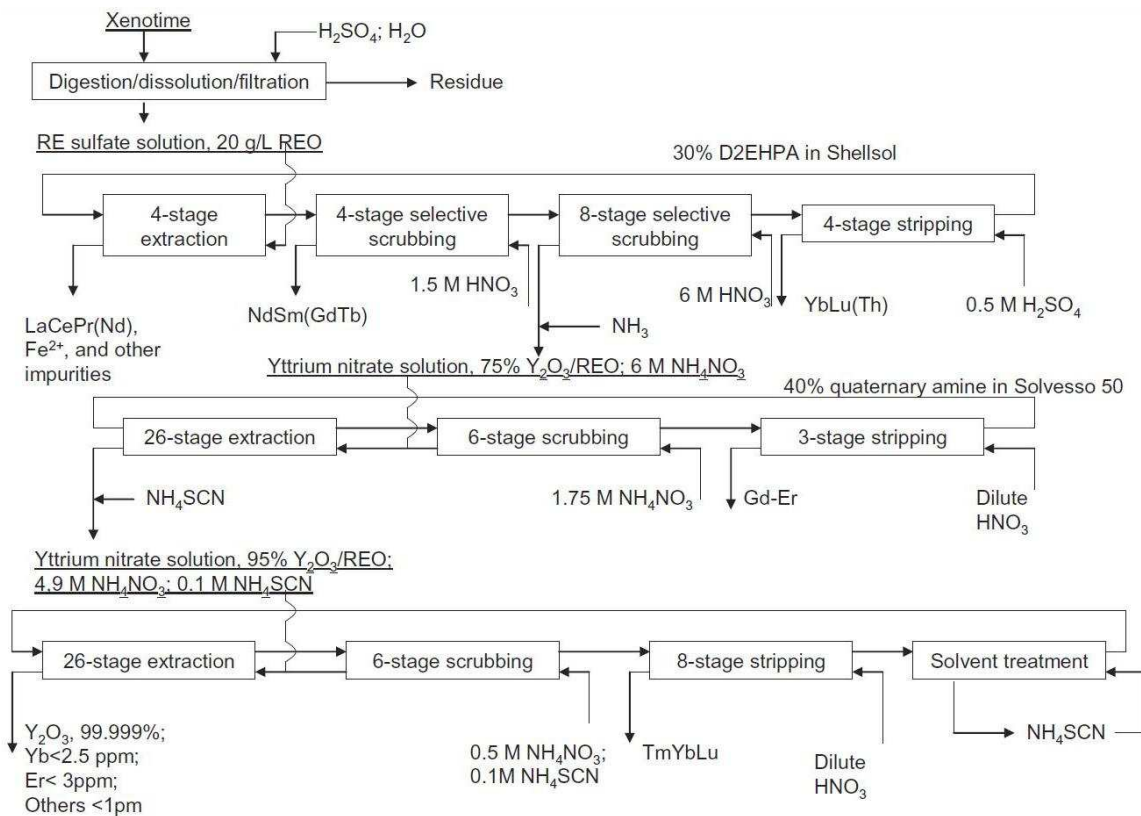


Abbildung 9: AS Megeon-Prozess zur Produktion hochreinen Yttriumoxids [14]

2.1.4.6 Gewinnung der Metalle

Seltenerdmetalle werden für eine Reihe wissenschaftlicher und technologischer Anwendungen benötigt (vgl. Kap. 2.1.5). Ca. 40 % der jährlichen Seltenerdproduktion werden zu den entsprechenden Metallen reduziert. Aufgrund der hohen Stabilität von Seltenerdverbindungen sowie der erheblichen Reaktivität der Metalle, insbesondere bei höheren Temperaturen, ist die Gewinnung der Metalle nicht einfach. Mit Beginn der 1950iger Jahre, als ausreichende Mengen getrennter Seltener Erden verfügbar waren, sind drei Prozessrouten entwickelt worden, mit denen heute alle 16 natürlich vorkommenden Seltenen Erden zu den entsprechenden Metallen im industriellen Maßstab reduziert werden können:

1. Metallothermische Reduktion der Oxide
2. Metallothermische Reduktion wasserfreier Chloride und Fluoride
3. Schmelzflusselektrolyse wasserfreier Chloride und Oxid-Fluorid-Mischungen

Jede Prozessroute hat gewisse Vorteile und Grenzen der Anwendbarkeit in Bezug auf die einzelnen Elemente, Produktreinheit, Ausbeute, Batchgröße, Handhabbarkeit und Wirtschaftlichkeit. Dies liegt vor allem daran, dass entgegen der viel zitierten Ähnlichkeit der dreiwertigen Seltenen Erden die Eigenschaften der Metalle, z. B. die Schmelzpunkte (vgl. Tabelle

4) und Dampfdrücke, erheblich variieren. Somit gibt es kein Reduktionsverfahren, das universell für alle Seltenen Erden anwendbar ist. Ein weiteres Problem bei der Reduktion einiger Seltener Erden (Sm, Eu, Yb) ist die Bildung stabiler zweiwertiger Halogenide, d. h., dass bei dem Versuch SmX_3 , EuX_3 und YbX_3 ($\text{X} = \text{F}$ oder Cl) zu den entsprechenden Metallen zu reduzieren, die Reduktion bei SmX_2 , EuX_2 und YbX_2 stoppt. Daher sind Samarium, Europium und Ytterbium nur über Reduktions-Destillations-Prozesse aus Oxiden gewinnbar, während es für die anderen Seltenen Erden mehrere Reduktionsmöglichkeiten gibt [7][8][15].

Im Folgenden werden kurz einige wesentliche Grundlagen zur Seltenerdreduktion beschrieben und anschließend einige der wichtigsten Prozessrouten kurz vorgestellt.

2.1.4.6.1 Grundlagen

Eine erste Einschätzung, welche Elemente zur Reduktion von Seltenerdoxiden, -chloriden und -fluoriden geeignet sind, geben die jeweiligen freien Standardbildungsenthalpien, die in Abbildung 10 bis Abbildung 14 für die genannten Seltenerdverbindungen sowie potentiell geeignete Reduktionsmittel in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt sind.

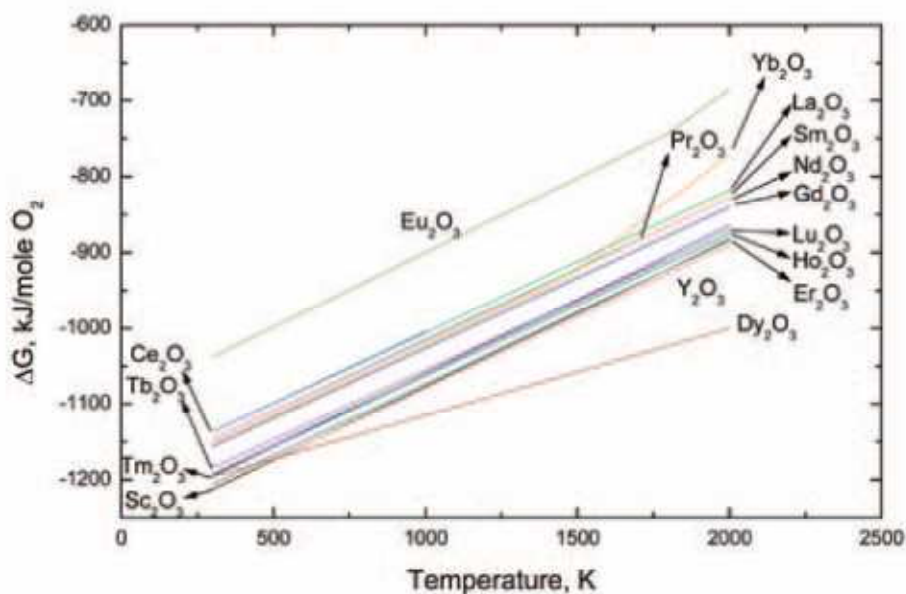


Abbildung 10: Freie Standardbildungsenthalpien der Seltenerdoxide [15]

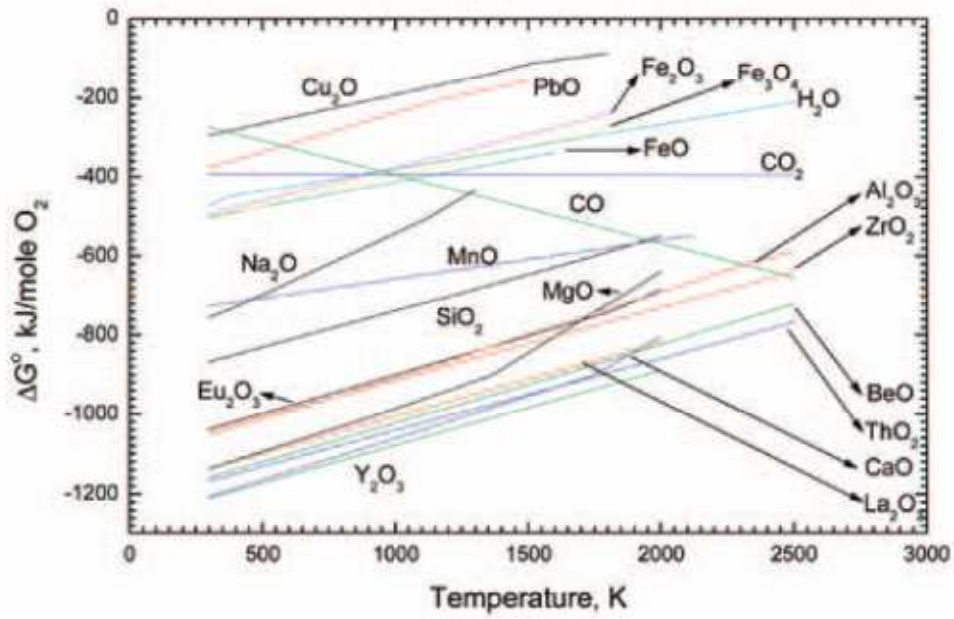


Abbildung 11: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Oxide [15]

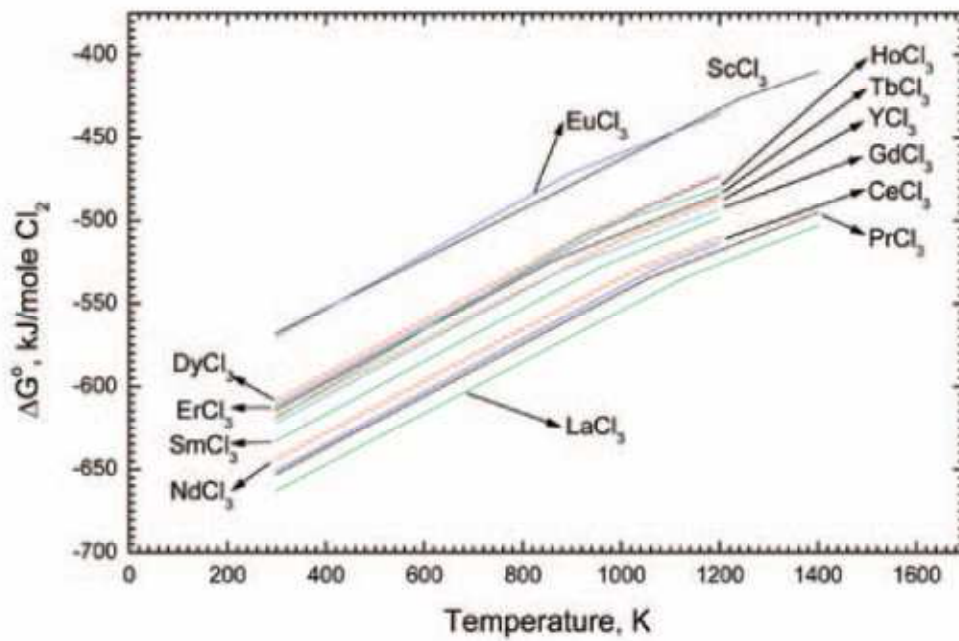


Abbildung 12: Freie Standardbildungsenthalpien der Seltenerdchloride [15]

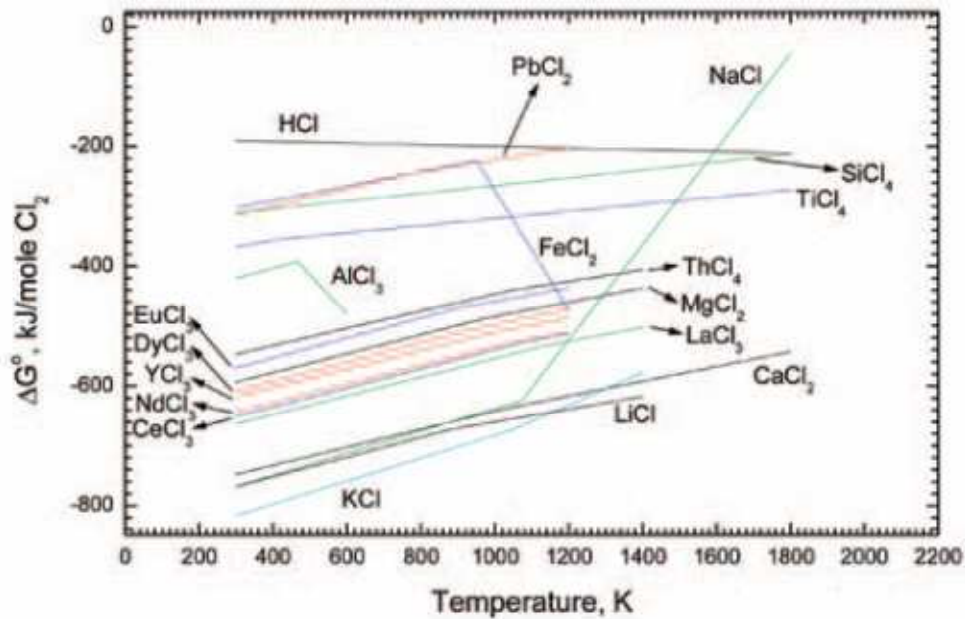


Abbildung 13: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Chloride [15]

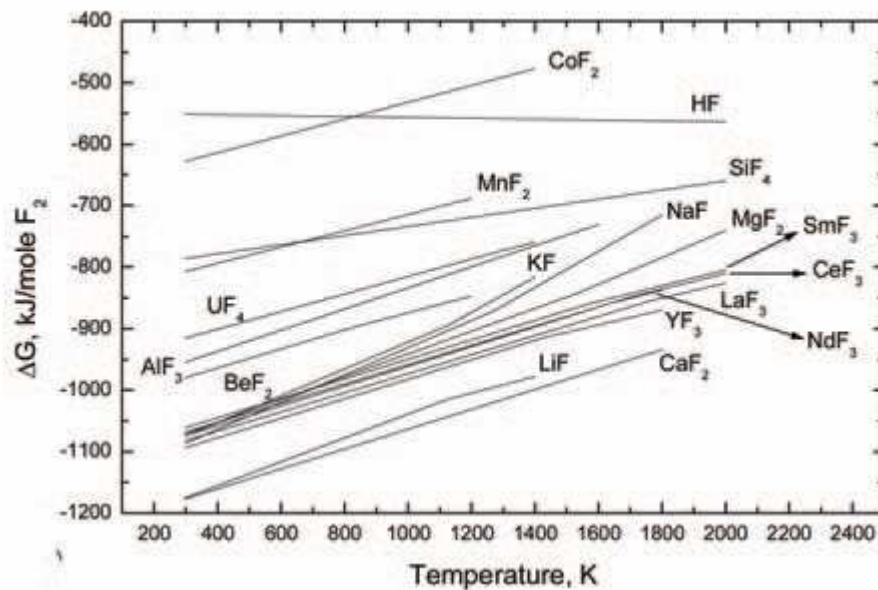


Abbildung 14: Freie Standardbildungsenthalpien ausgewählter Fluoride [15]

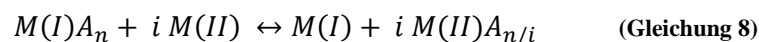
Aus den Abbildungen wird deutlich, dass die Anzahl an Elementen, die als Reduktionsmittel für die Seltenen Erden dienen können, sehr beschränkt ist. Unter Standardbedingungen steigt die Stabilität der Oxide in der Reihenfolge $\text{CaO} > \text{SE}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$. Eine ähnliche Situation findet man bei den Fluoriden. Hier erhöht sich die Stabilität in der Reihenfolge $\text{CaF}_2 > \text{SEF}_3 > \text{LiF} > \text{NaF} > \text{MgF}_2 \gg \text{AlF}_3$. Bei den Chloriden ist die Situation etwas günstiger. Hier steigt die Stabilität in der Reihenfolge $\text{KCl} > \text{NaCl} \approx \text{LiCl} \approx \text{CaCl}_2 > \text{SECl}_3 > \text{MgCl}_2 \gg \text{AlCl}_3$. D. h., dass unter Standardbedingungen lediglich Calcium in der Lage ist, die Seltenerdoxide und -fluoride zu reduzieren. Die Chloride hingegen lassen sich neben Calcium auch durch Kalium,

Natrium und Lithium reduzieren. Betrachtet man potentiell als Reduktionsmittel geeignete Nichtmetalle, so stellt man fest, dass Wasserstoff bei technisch zu realisierenden Temperaturen nicht in der Lage ist, die Oxide, Chloride und Fluoride zu reduzieren. Eine Reduktion der Oxide durch CO ist bei sehr hohen Temperaturen möglich.

Unter Nicht-Standardbedingungen, die in der Regel in realen Prozessen herrschen, sieht das Bild etwas anders aus. Hier muss die Reaktionsmischung nicht aus reinen Stoffen bei einem Druck von 1 atm bestehen, d. h., die Aktivität der einzelnen Komponenten muss nicht gleich 1 gehalten werden. Durch Veränderung der Aktivitäten ergeben sich andere Werte für die freie Enthalpie und damit günstigere Reaktionsbedingungen. Gängige Methoden die Aktivität zu verändern sind, das Produktmetall in einem dynamischen Vakuum abzudestillieren, wenn es sich um ein Metall mit niedrigem Siedepunkt handelt, die Gewinnung des Produktmetalls in Form einer Legierung und das Binden des Reaktionsproduktes des Reduktionsmittels in einer komplexen Schlacke [8][15].

2.1.4.6.2 Metallothermie

Die metallothermische Reduktion kann durch die allgemeine Gleichung 8 beschrieben werden, in der M(I) das zu produzierende Metall darstellt, M(II) das Reduktionsmittel, A das Anion sowie i und n die stöchiometrischen Koeffizienten.



Neben den Gibbs-Energien, die Auskunft über die thermodynamische Durchführbarkeit der Reaktion geben, müssen für eine praktische Umsetzung auch Parameter wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck, Dichte, Viskosität, chemische Reaktivität und Legierungsverhalten berücksichtigt werden. Idealerweise sollte eine metallothermische Reduktion folgende Punkte erfüllen:

1. Die Reaktion sollte schnell ablaufen und hohe Produktausbeuten ermöglichen
2. Die Reaktionsprodukte sollten nach Ablauf der Reaktion kompakt vorliegen, d. h. das Metall als Ingot und die Schlacke als klar separierte Schicht
3. Die Reaktion sollte nach der Zündung selbsterhaltend sein, sodass keine externe Wärmezufuhr notwendig ist
4. Das Produkt sollte in hoher Reinheit vorliegen
5. Die Reaktion sollte in offener Atmosphäre durchführbar sein
6. Die Reaktion sollte sicher durchführbar sein
7. Die Reaktion sollte in kommerziell gut verfügbaren Reaktoren und Feuerfestmaterialien durchführbar sein

Metallothermische Reduktionen sind im Allgemeinen exotherme Reaktionen und durch geeignete Auswahl der Reaktanten, Materialien und Prozessbedingungen sind die meisten der oben genannten Punkte realisierbar. In der Regel werden die Reaktanten als Pulver in den Reaktor gegeben, wodurch aufgrund der großen Kontaktfläche die Reaktion schneller abläuft. Wenn die Reaktionswärme ausreicht, Metall und Schlacke zu schmelzen und für eine hinreichend lange Zeit flüssig zu halten, setzt sich das Metall am Boden des Reaktors ab und die unmischbare Schlacke schwimmt auf. Das Metall liegt dann nach dem Abkühlen als Ingot vor und kann mechanisch von der Schlacke getrennt werden. Ist die Reaktionswärme unzureichend, fällt das Metall entweder als fein verteiltes Pulver in der Schlacke oder als Schwamm an und muss anschließend durch Laugung der Schlacke oder mittels Vakuumdestillation abgetrennt werden [8][15].

Reduktion der Oxide

Zwischen 1890 und 1950 wurden verschiedene Versuche unternommen, Seltenerdoxide direkt mit Calcium oder Magnesium zu reduzieren. Alle Ansätze sind aus einem oder mehreren der folgenden Gründe gescheitert:

- Die Stabilität von MgO liegt bis 1100 °C in derselben Größenordnung wie die Stabilität der leichten Seltenerdoxide.
- Die Stabilität von MgO ist größer als die Stabilität von Y_2O_3 und anderer schwerer Seltenerdoxide, allerdings ist der Stabilitätsunterschied für eine Reduktion zu klein.
- Calcium reduziert die Seltenerdoxide, allerdings ist die Reaktionsenthalpie zu gering, um sowohl das Metall als auch die CaO-Schlacke zu schmelzen. Dadurch kommt es zu keiner Trennung von Schlacke und Metall durch Schwerkraft. Bestenfalls erhält man das Metall fein dispergiert in einer CaO-Schlacke. Ein selektives Auswaschen der Schlacke mit Wasser führt in der Regel zu einer Kontamination des Metalls mit Sauerstoff.

Ein Durchbruch bei der Reduktion von Seltenerdoxiden gelang erst in den 1950er Jahren mit der Entwicklung eines Reduktions-Destillations-Prozesses, auch Lanthanthermie genannt, der dem Pidgeon-Verfahren zur Herstellung von Magnesium ähnelt. Diese Technologie hat große Bedeutung für die Herstellung von Samarium, Europium und Ytterbium, da die Reduktion dieser Metalle aus den Halogeniden aus den oben genannten Gründen nicht möglich ist.

Die Lanthanthermie nutzt die stark unterschiedlichen Dampfdrücke der Seltenerdmetalle. Lanthan ist das am wenigsten flüchtige Seltenerdmetall. Der Dampfdruck von Dysprosium, dem flüchtigsten Seltenerdmetall, ist fast 300-mal höher bei gleicher Temperatur. Samarium und Europium sind ähnlich flüchtig. Des Weiteren hat Lanthanoxid die größte Wärmebildung aller Seltenerdoxide. Daane et al. [16] entwickelten daraus einen Prozess, die Oxide von Samarium, Europium und Ytterbium mit Lanthanmetall zu reduzieren und die Reaktion durch Destillation

der flüchtigen Metalle im Vakuum vollständig in Richtung der Produkte ablaufen zu lassen. Neben den schon genannten Seltenerdmetallen können einige weitere Seltenerdoxide, z. B. Thuliumoxid, mittels Lanthanthermie reduziert werden. Neben Lanthan wurden zum Teil auch andere Metalle mit geeignetem Dampfdruck als Reduktionsmittel verwendet, z. B. Cer oder Zirkonium. Eine Übersicht über diese Prozesse sowie weitere Ansätze zur Reduktion von Seltenerdoxiden finden sich in Gupta et al. [8] und Gupta et al.[15].

Reduktion der Chloride

Ausgehend von Seltenerdoxiden beinhaltet die Metallherstellung durch Reduktion wasserfreier Chloride zwei Schritte. Im ersten wird das Oxid in ein wasserfreies Seltenerd(III)chlorid überführt, das im zweiten zum Metall reduziert wird.

Der älteste und verbreitetste Weg zur Herstellung wasserfreier Seltenerdchloride ist die nasse Route. Dazu werden die Seltenerdoxide in Salzsäure gelöst und anschließend als Hexahydrate auskristallisiert. Diese werden anschließend im HCl-Strom unter reduziertem Druck getrocknet. Alternativ lassen sich wasserfreie Chloride auch über trockene Verfahren wie die Chlorierung der Oxide bei hoher Temperatur mit Ammoniumchlorid oder mit Chlorgas und Koks herstellen. Die so erzeugten Chloride lassen sich über Destillation raffinieren.

Die Chloridroute ist vor allem für die Produktion von Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym bei Temperaturen bis zu 1100 °C geeignet. Für höher schmelzende Seltenerdmetalle ist das Verfahren aufgrund der Flüchtigkeit der Chloride nicht umsetzbar. Die Reaktion wird üblicherweise in Refraktärmetalltiegeln ausgeführt. Als Reduktionsmittel dienen Calcium oder Lithium. Eine Möglichkeit auch höher schmelzende Seltenerdmetalle wie Yttrium über die Chloridroute herzustellen, besteht darin, das Yttriumchlorid bei Anwesenheit von Magnesium mit Calcium zu reduzieren, wobei eine niedrigschmelzende Yttrium-Magnesium-Legierung gewonnen wird. Das Magnesium lässt sich anschließend durch Vakuumdestillation vom Yttrium trennen [7][8].

Reduktion der Fluoride

Die Verwendung von Seltenerdfluoriden anstelle von Chloriden umgeht die Probleme, die mit dem Einsatz von stark hygroskopischen und flüchtigen Chloriden verbunden sind. Mit Ausnahme von Samarium, Europium und Ytterbium lassen sich alle Seltenen Erden über diese Route reduzieren. Hauptnachteil der Verwendung von Fluoriden sind die schwierige Handhabung und die hohen Kosten der Fluorchemikalien, die als relativ wertloses Calciumfluorid enden.

Wie bei der Chloridroute besteht der erste Schritt bei der Fluoridroute in der Herstellung wasserfreier Seltenerdfluoride aus den Oxiden. Sowohl nasse als auch trockene

Präparationsverfahren sind im Laufe der Jahrzehnte entwickelt worden, wovon das direkte Fluorieren von Seltenerdoxiden mit Fluorwasserstoff die größte Bedeutung hat.

In den nassen Präparationsverfahren werden die Seltenerdoxide in einem ersten Schritt in Salz- oder Salpetersäure gelöst. Aus der Lösung werden die Seltenen Erden anschließend als hydrierte Fluoride durch Zugabe von Flusssäure gefällt, die Fluoride durch Filtration abgetrennt und anschließend bei 100 – 150 °C an Luft getrocknet. Durch Erhitzen der getrockneten Fluoride auf 300 °C unter Vakuum oder auf 600 °C im Fluorwasserstoffstrom erhält man die wasserfreien Seltenerdfluoride.

In den trockenen Verfahren werden die Seltenerdoxide mit Fluorwasserstoff oder Ammoniumhydrogenfluorid fluoriert. Beim Fluorieren mit Fluorwasserstoff wird HF direkt über das entsprechende Oxid geleitet. Für ein vollständiges Fluorieren sind Temperaturen von ca. 700 °C und eine Reaktionsdauer von etwa acht Stunden notwendig. Alternativ ist auch ein Fluorieren mit Ammoniumhydrogenfluorid bei ca. 300 °C und einer Reaktionszeit von zwölf Stunden möglich.

Das wichtigste Reduktionsverfahren für Seltenerdfluoride ist der sogenannte Ames-Prozess, wobei das zu reduzierende Fluorid zusammen mit Calcium unter Argonatmosphäre in einen Tiegel aus Tantal gefüllt und extern bis auf 50 °C über die Schmelztemperatur des am höchsten schmelzenden Reaktionsproduktes erhitzt wird. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten abgeschlossen und zeigt eine gute Metall-Schlacke-Trennung. Überschüssiges Calcium wird nach der Reduktion durch Vakuumdestillation aus dem Seltenerdmetall entfernt [7][8].

2.1.4.6.3 Schmelzflusselektrolyse

Mengenmäßig betrachtet wird der Großteil der Seltenerdmetalle heute mittels Schmelzflusselektrolyse aus wasserfreien Chloriden oder Oxid-Fluorid-Mischungen gewonnen. Aufgrund des kontinuierlichen Betriebes der Zellen, der relativ einfachen Metall-Schlacke-Trennung im flüssigen Zustand sowie der höheren Reinheiten der Metalle ist die Schmelzflusselektrolyse günstiger als die komplexeren metallothermischen Reduktionsrouten.

Anders als die chemischen Reduktionsprozesse, die ein Reduktionsmittel benötigen, das stabilere Oxide, Fluoride oder Chloride als die Seltenen Erden bildet, ist die Schmelzflusselektrolyse nicht durch Überlegungen der chemischen Stabilität limitiert, da sich selbst die stabilsten chemischen Verbindungen theoretisch bei einer Spannung von weniger als 4 V zersetzen. Wie die chemische Stabilität bei den metallothermischen Reduktionsrouten ist die Zersetzungsspannung allerdings auch nur eine Bedingung von mehreren, die für eine technische Umsetzbarkeit erfüllt sein muss.

Prinzipiell ist die Schmelzflusselektrolyse ein relativ einfacher Prozess. Das Salz des zu reduzierenden Metalls wird in einem anderen Salz oder einer Salzmischung, das als Lösungsmittel für das zu reduzierende Salz dient, in einem inerten Reaktionsgefäß geschmolzen. Zwei Elektroden, eine Anode und eine Kathode, werden in das flüssige Salzbad getaucht und ein elektrischer Strom mit einer ausreichend hohen Spannung durch den Kreislauf geleitet, um das Zielmetall zu reduzieren. Das Lösungsmittel wird so gewählt, dass es eine ausreichende Löslichkeit für das zu reduzierende Salz, einen Schmelzpunkt unter der Betriebstemperatur der Zelle, einen niedrigen Dampfdruck sowie eine größere Stabilität als das zu reduzierende Salz besitzt. Üblicherweise werden Alkali- oder Erdalkalifluoride oder -chloride oder Mischungen dieser Salze als Lösungsmittel eingesetzt. Industrielle Elektrolysezellen sind meistens aus Eisen mit Graphitauskleidung. Als Anodenmaterial dient i. d. R. Graphit, als Kathodenmaterial Molybdän [7][8].

Schmelzflusselektrolyse von Seltenerdchloriden

Die Gewinnung von Seltenerdmetallen mittels Schmelzflusselektrolyse aus Chloriden ist auf die Gewinnung von Lanthan ($T_s = 920\text{ °C}$), Cer ($T_s = 798\text{ °C}$), Praseodym ($T_s = 931\text{ °C}$), Neodym ($T_s = 1010\text{ °C}$), Didymium (Pr-Nd-Legierung) und Mischmetall (La-Ce-Pr-Nd-Legierung) beschränkt, da die maximale Betriebstemperatur der Zellen bei ca. 1100 °C liegt. Da die Ausbeute an Neodym in chloridischen Zellen relativ gering ist, wird Neodym aber in der Regel aus Oxid-Fluorid-Mischungen gewonnen. Bei höheren Temperaturen wird die Flüchtigkeit der Chloridschmelze zu hoch und die Löslichkeit der Metalle in der Chloridschmelze steigt deutlich an. Auch wenn die Seltenerdchloride aufgrund ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften schwer zu handhaben sind, hat die Schmelzflusselektrolyse von Chloriden den Vorteil, dass zur Gewinnung keine teuren Fluorchemikalien benötigt werden [7][8].

Schmelzflusselektrolyse von Seltenerd-Oxid-Fluorid-Mischungen

Die Beschränkungen von chloridischen Elektrolyten können mit dem Einsatz von Oxid-Fluorid-Mischungen umgangen werden. Neben Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym ist mit speziellen Hochtemperaturzellen auch die technische Möglichkeit gegeben, Metalle wie Yttrium, Gadolinium und Dysprosium bei Betriebstemperaturen von bis zu 1700 °C herzustellen. Aufgrund der aufwendigen Zellkonstruktion und der hohen Zellbelastung haben sich die Hochtemperaturzellen allerdings nicht kommerziell durchgesetzt [7][8].

Gewinnung von Seltenerdlegierungen mittels Schmelzflusselektrolyse

Wie bei der metallothermischen Reduktion, besteht auch bei der Elektrolyse die Möglichkeit, die Betriebstemperatur der Zellen durch die Gewinnung einer niedrig schmelzenden Legierung zu

senken und damit auch relativ hoch schmelzende Seltenerdmetalle zu produzieren. Besondere Bedeutung hat dies für Dysprosium. Da ein Großteil des Dysprosiums zur Produktion von NdFeB-Magneten verwendet wird und das binäre System Dy-Fe ein Eutektikum bei einem Eisengehalt von 12 % mit einem Schmelzpunkt von 890 °C aufweist, wird ein Großteil des metallischen Dysprosiums durch Schmelzflusselektrolyse unter Verwendung von sich aufzehrenden Eisenkathoden als sogenanntes Ferrodysprosium gewonnen [8].

2.1.4.7 Umweltaspekte

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln deutlich wird, zeichnet sich die Gewinnung der Seltenen Erden durch lange und komplexe Verfahrensketten aus, die zum Teil erhebliche Umweltrisiken beinhalten, insbesondere in Ländern mit unzureichender Umweltgesetzgebung und unzureichenden Kontrollen.

Eines der größten Probleme bei der Verarbeitung von Seltenerdkonzentraten ist die zum Teil hohe Radioaktivität einiger Minerale. So enthält z. B. malaysischer Xenotim aus Schwermineralsanden ca. 2 % Uran und 0,7 % Thorium. Dies ist einer der Hauptgründe, warum die Verarbeitung in Malaysia eingestellt wurde. Des Weiteren ist aufgrund der hohen Radioaktivität die Verarbeitung von Monazit aus Schwermineralsanden in Australien, China und Europa verboten. Da mit Ausnahme der Ionenadsorptionstone aber fast alle Vorkommen Thorium und/oder Uran enthalten, fallen bei der Verarbeitung immer radioaktive Abfälle und Berge an. Schätzungen gehen davon aus, dass in China bis zu 1,4 t radioaktiver Abfall pro Tonne produziertem SEO anfallen.

Neben dem Problem der Radioaktivität, dem insgesamt hohen Energiebedarf, der in China überwiegend aus Kohlekraftwerken gedeckt wird, sowie den üblichen Folgen des Bergbaus und der Aufbereitung, wie mit Chemikalien belastete Berge, Landschaftsschäden etc., gehen potentielle Risiken vor allem von den eingesetzten Chemikalien und entstehenden Abgasen während der Verarbeitung der Erzkonzentrate aus. In China sollen pro Tonne produziertem SEO bis zu 60.000 m³ SO₂- und HF-haltige Abgase sowie 200 m³ saure Abwässer entstehen, die häufig nur unzureichend und teilweise gar nicht gereinigt werden, insbesondere in illegal betriebenen Minen und Betrieben. Die wiedereröffneten bzw. neu eröffneten Minen Mountain Pass und Mount Weld sollen nach deutlich höheren Umweltstandards betrieben werden als die chinesischen.

Auch wenn die In-situ-Laugung von Ionenadsorptionstonen durch den Wegfall des Bergbaus und der Aufbereitung als relativ umweltfreundlich gilt, ist die Injektion von starken Laugereagenzien nicht unproblematisch, da die Verbreitung der Chemikalien durch hydrogeologische Prozesse nicht kontrollierbar ist [2][3][6].

2.1.5 Verwendung

Seltene Erden werden heute fast ausschließlich nach element- und hochreiner Aufbereitung in zahlreichen Hochtechnologiebereichen eingesetzt. Durch den technischen Fortschritt ergeben sich dabei ständig neue Einsatzbereiche, während andere an Bedeutung verlieren.

Folgende Hauptanwendungsgebiete für Seltene Erden lassen sich zusammenfassen, deren Marktanteile nach Menge und nach Wert für das Jahr 2008 in Abbildung 15 dargestellt sind [6][17]:

- Katalysatoren: z. B. zum Cracken von Petroleum und Benzin und als Bestandteil in Autoabgaskatalysatoren und Rußpartikelfiltern (La, Ce, Pr, Nd)
- Magnete: z. B. NdFeB- und CoSm-Permanentmagnete (Pr, Nd, Sm, Tb, Dy)
- Metallurgie: z. B. Nickel-Metallhydrid-Batterien, Zündsteine, Legierungselemente in Gusseisen, Stahl und Superlegierungen (Y, La, Ce, Pr, Nd)
- Gläser und Poliermittel: z. B. Bestandteile in Spezialgläsern mit hoher Brechzahl, für UV-Schutz, zur Einfärbung; Ceriumoxid als Poliermittel für Gläser (La, Ce, Pr, Nd, Gd, Ho, Er)
- Leuchtmittel: z. B. Bestandteil in Plasmabildschirmen, LCDs, Energiesparlampen, Fluoreszenzlampen, Radargeräten, Kathodenstrahlröhren und Lasern (Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Er)
- Keramik: z. B. Färbung, Stabilisator für Keramikmaterialien, keramische Kondensatoren (La, Ce, Pr, Nd, Y, Eu, Gd, Lu, Dy)
- Sonstige: z. B. als Bestandteil von Düngern, als Pigment, in medizinischen Anwendungen, in der Nuklearindustrie

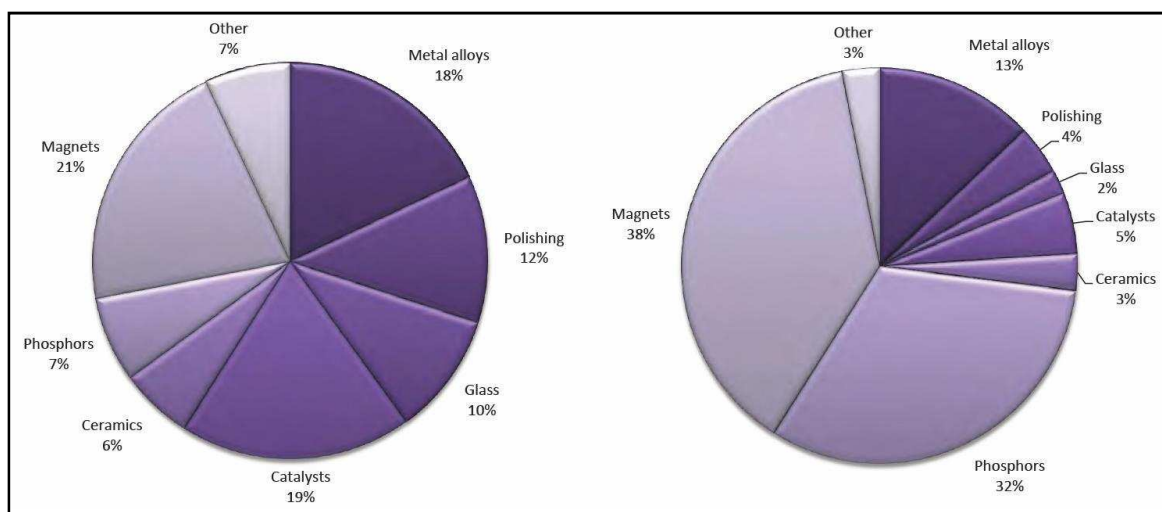


Abbildung 15: Marktanteil verschiedener Anwendungen von Seltenen Erden nach Verbrauch (links) und Wert (rechts) im Jahr 2008 [6]

2.1.6 Markt

Der Markt für Seltene Erden ist mit einem geschätzten jährlichen Handelsvolumen zwischen zwei und drei Mrd. US\$ relativ klein, aber aufgrund der hohen Anzahl an Elementen und ihrer breiten Anwendungen sehr komplex. Die Geschichte des Marktes ist geprägt durch abrupte und drastische Veränderungen aufgrund technologischer Entwicklungen. So löste beispielsweise die Einführung des Farbfernsehers einen enormen Anstieg in der Nachfrage nach Europium aus. In den 1960iger Jahren erhöhte sich die Nachfrage nach Samarium aufgrund der Markteinführung von SmCo-Magneten erheblich. Mit der Einführung der leistungsstärkeren und günstigeren NdFeB-Magnete in der zweiten Hälfte der 1980iger Jahre begann die Nachfrage nach Samarium stark zu sinken, dafür stieg die Nachfrage nach Neodym und Dysprosium erheblich. Durch die Verbreitung der Energiesparlampen ist in den letzten Jahren auch die Nachfrage nach Terbium stark angestiegen. Da die Seltenen Erden aufgrund ihres gemeinsamen Auftretens in der Natur nicht einzeln gewonnen werden können, führt die hohe Nachfrage nach einzelnen Elementen häufig zu einem Überangebot anderer Elemente [6].

2.1.6.1 Produktion

Die ersten kleineren Mengen an Seltenen Erden wurden aus überwiegend indischen und brasilianischen Pegmatiten gewonnen, bis in den 1940iger Jahren Australien und Malaysia begannen, Monazit aus Seifenlagerstätten zu gewinnen. Ab den 1960iger Jahren bis in die 1980iger Jahre wurden zunehmend Carbonatitlagerstätten ausgebeutet, insbesondere Mountain Pass in Kalifornien, wodurch die USA in dieser Zeit der größte Seltenerdproduzent gefolgt von Australien waren. In den 1980igern begann auch China Seltene Erden zu produzieren, vor allem aus der Bayan Obo Mine, wodurch China ab 1988 zum größten Seltenerdproduzent wurde (vgl. Abbildung 16). Da Produzenten außerhalb Chinas aufgrund der lange Zeit günstigen Exportpreise nicht mehr wettbewerbsfähig waren, wurden fast alle Minen außerhalb Chinas geschlossen, wodurch China faktisch zum Monopolisten wurde (97 % Marktanteil 2010). Nur Russland (1889 t ausschließlich leichte Seltenerdoxide aus Lopariterz der Lovozero Mine), die USA (1883 t ausschließlich leichte Seltenerdoxide, -carbonate und -hydrate im Jahr 2010 aus Althalden von Mountain Pass) und Indien (35 t ausschließlich leichte Seltenerdfluoride, -oxide und -hydrate im Geschäftsjahr 2007/2008 aus Th-Rückstandshalden von Udgyogamndal) haben in dieser Zeit noch geringe Mengen leichte Seltene Erden produziert.

Da China in den letzten Jahren seine Monopolstellung zunehmend genutzt hat, um durch Exportrestriktionen und Ausfuhrzölle die Wertschöpfung durch die Verarbeitung von Seltenen Erden bis in die Produktebene im eigenen Land zu erhöhen, sind die Preise für Seltene Erden in den letzten Jahren z. T. drastisch gestiegen (vgl. Kap. 2.1.6.2). Dies hat eine Welle von Explorationsaktivitäten ausgelöst und zu ersten Neu- (Mount Weld) bzw. Wiedereröffnungen (Mountain Pass) von Minen außerhalb Chinas geführt, wodurch sich die Lage zumindest bei den

leichten Seltenen Erden zu entspannen beginnt. 2012 lag der Anteil Chinas an der Weltminenproduktion noch bei ca. 86 % bei einer Gesamtweltjahresproduktion von 110.000 t SEO. Auch wenn in den nächsten Jahren mit einem weiter sinkenden Marktanteil Chinas zu rechnen ist, wird China aber auf absehbare Zeit der dominierende Seltenerdproduzent bleiben, insbesondere für schwere Seltene Erden [6][18][19].

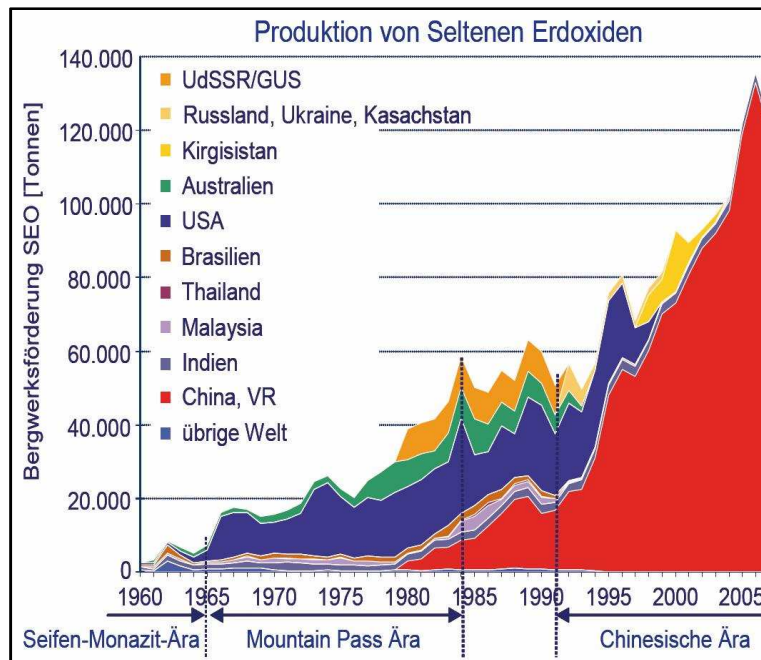


Abbildung 16: Weltweite Produktion von Seltenerdoxiden [17]

2.1.6.2 Preise

Wie bei den meisten Nebenmetallen findet auch bei den Seltenen Erden kein Börsenhandel statt. Sowohl die Metalle als auch die Oxide werden über spezialisierte Handelsunternehmen verkauft, typischerweise über langfristige, vertrauliche Verträge. Die Preise werden von den Produzenten festgelegt.

Zwischen den einzelnen Metallen bzw. Oxiden bestehen erhebliche Preisunterschiede (vgl. Tabelle 10). Im Februar 2014 kostete Ceroxid außerhalb Chinas beispielsweise 5 US\$/kg, während Europiumoxid 960 US\$/kg kostete. Im Allgemeinen sind schwere Seltene Erden teurer als leichte, was an ihrer geringeren Häufigkeit in den Erzen liegt. Die relative Schwierigkeit der Extraktion sowie die damit verbundenen Kosten für jedes einzelne Element sind weitere Faktoren, die den Preis beeinflussen. Darüber hinaus spielen die Nachfrage und die Reinheit eine große Rolle bei der Preisbildung [6][20].

Betrachtet man den Preisverlauf ausgewählter Seltenerdoxide über die letzten gut zwölf Jahre (Abbildung 17 bis Abbildung 19), so wird deutlich, dass sich die Preise nach den Übertreibungen

in den Jahren 2011 und 2012 normalisiert haben und mittlerweile wieder ungefähr auf dem Niveau von 2010 liegen.

Tabelle 10: Preise wichtiger Seltenerdmetalle und -oxide Anfang Februar 2014. Reinheit mind. 99 %, Basis FOB China [20].

Seltenerdelement	Metall [US\$/kg]	Oxid [US\$/kg]
Yttrium	60	22
Lanthan	11	6
Cer	13	5
Praseodym	155	118
Neodym	88	67
Samarium	34	9
Europium	1350	960
Gadolinium	133	47
Terbium	970	820
Dysprosium	625	465

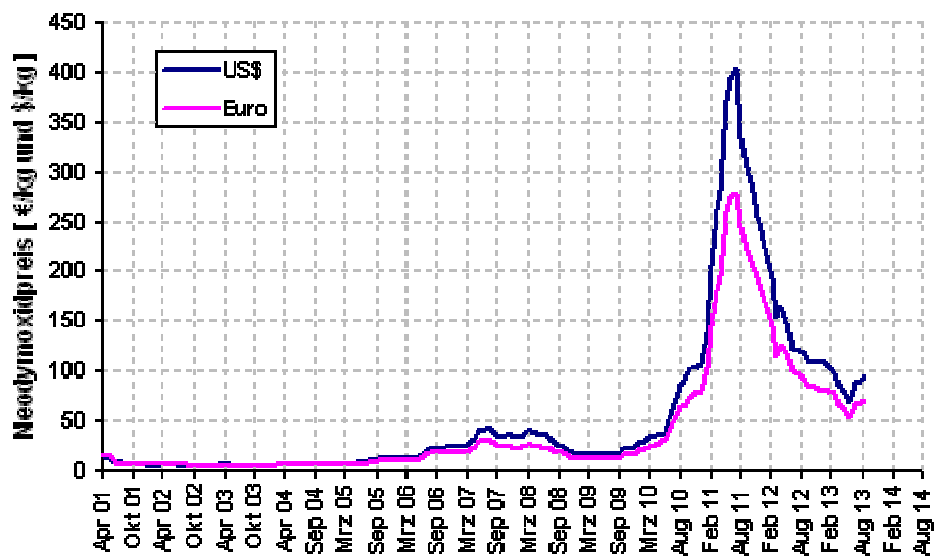


Abbildung 17: Verlauf des Preises für Neodymoxid in den letzten Jahren [21]

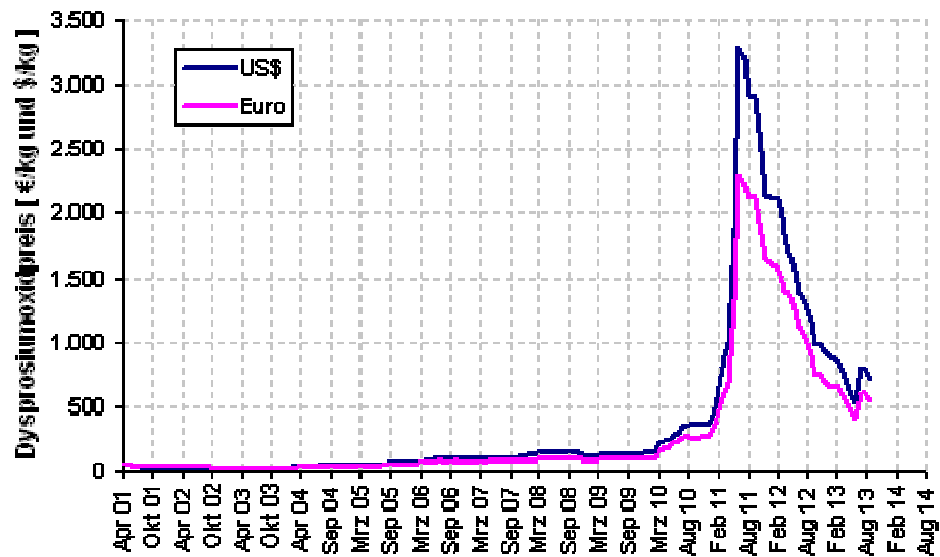


Abbildung 18: Verlauf des Preises für Dysprosiumoxid in den letzten Jahren [21]

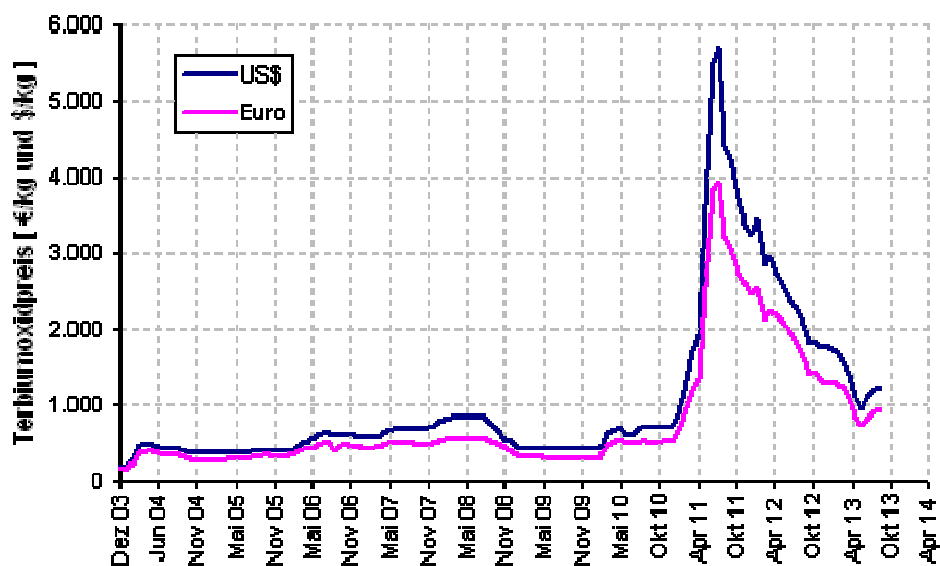


Abbildung 19: Verlauf des Preises für Terbiumoxid in den letzten Jahren [21]

2.1.7 Recycling

Recycling von Seltenen Erden findet derzeit kaum statt. Vereinzelt werden Produktionsabfälle, vor allem aus der Magnetproduktion, in China recycelt [22]. Eines der wenigen bekannten Beispiele außerhalb Chinas ist die Firma Swarovski, die ihre cer- und lanthanhaltigen Polierschlämme in Europa aufarbeiten lässt [23]. Die Recyclingquote für Seltene Erden aus Konsumentenabfällen wird vom United Nations Environment Programme (UNEP) auf unter 1 % geschätzt [24]. Hauptgründe hierfür sind die häufig hoch dissipativen Anwendungen, die lange Zeit geringen Preise sowie die Tatsache, dass die Seltenen Erden in pyrometallurgischen Prozessen i. d. R. in die Prozessschlacken gelangen, in denen sie extrem verdünnt vorliegen, was eine wirtschaftliche Extraktion derzeit meistens unmöglich macht.

Der starke Preisanstieg ab dem Jahr 2010 in Kombination mit einer hohen medialen Aufmerksamkeit möglicher Versorgungsrisiken und chinesischer Exportrestriktionen haben in den letzten Jahren neben Explorationsprojekten und Neu- bzw. Wiedereröffnungen von Minen auch dazu geführt, dass weltweit derzeit umfangreiche Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet des Recyclings von Seltenen Erden aus verschiedenen Stoffströmen wie Leuchtstoffen, Magneten, Katalysatoren etc. stattfinden. Eine umfassende Darstellung dieser Aktivitäten würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, weswegen an dieser Stelle auf Schüler et al. [3], Sonich-Mullin [2] und Binnemans et al. [25] verwiesen wird, die gute Zusammenfassungen der aktuellen Aktivitäten bieten. Auf den Stand der Kenntnis zum Recycling von NdFeB-Magneten wird im nächsten Kapitel gesondert eingegangen.

2.2 Gesinterte NdFeB-Magnete

Gesinterte NdFeB-Magnete gehören mit SmCo-Magneten zu den seltenerdbasierten Permanentmagneten und sind die stärksten momentan erhältlichen Permanentmagnete (vgl. Abbildung 20). Aufgrund der höheren Energiedichte und ihres im Vergleich zu SmCo-Magneten niedrigeren Preises haben NdFeB-Magnete in den letzten Jahrzehnten SmCo-Magnete mit Ausnahme von Hochtemperaturanwendungen weitgehend verdrängt.

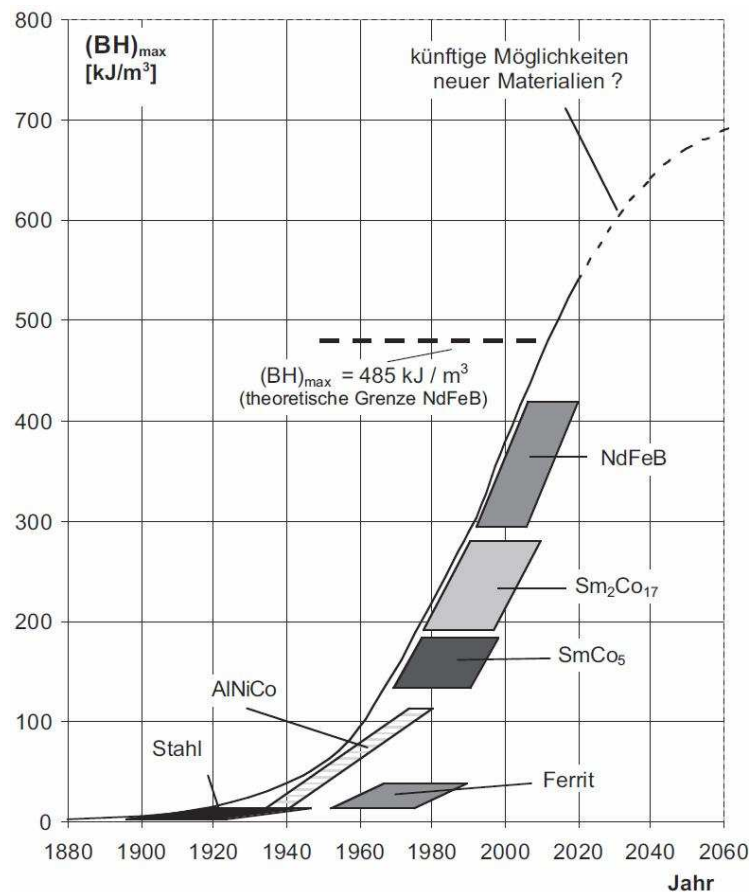


Abbildung 20: Entwicklung der Energiedichten $(BH)_{\max}$ von Dauermagneten und deren Potential [26]

Verantwortlich für die magnetischen Eigenschaften ist die starkmagnetische Matrixphase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit einer sehr hohen Sättigungspolarisation und hoher magnetischer Anisotropie. Da reines NdFeB eine relativ niedrige Curietemperatur besitzt sowie sehr korrosionsempfindlich ist, werden die Eigenschaften der Magnetlegierung i. d. R. durch Legieren mit Dy, Tb, Pr und Co optimiert und auf die jeweilige Anwendung angepasst. Typischerweise bestehen die Magnete zu 60 – 70 % aus Eisen, zu 28 – 35 % aus Seltenen Erden, zu 1 – 2 % aus Bor und zu 0 – 4 % aus Cobalt.

Durch den teilweisen Ersatz von Neodym durch Dysprosium wird die Koerzitivität der Magnete und damit die Temperaturstabilität erhöht. Typische Dysprosiumgehalte für verschiedene Anwendungen sind in Tabelle 11 angegeben. Terbium hat eine ähnliche Funktion wie

Dysprosium, wird aber aufgrund seiner im Vergleich zu Dysprosium geringen Verfügbarkeit und seines hohen Preises nur in sehr geringem Umfang eingesetzt. Wäre Terbium in größerem Umfang verfügbar, würde es wahrscheinlich vorzugsweise eingesetzt werden, da es einen größeren Einfluss auf die Koerzitivität hat und dabei die Remanenz weniger herabsetzt als Dysprosium.

Tabelle 11: Typische Dysprosiumgehalte von NdFeB-Magneten für verschiedene Anwendungen [25]

Anwendung	Dy-Gehalt [%]	Anwendung	Dy-Gehalt [%]
Hybrid- und Elektrofahrzeuge	8,7	Elektrische Speichersysteme	4,1
Generatoren	6,4	Windkraftanlagen	4,1
Wellenleiter	6,4	Messinstrumente	2,8
Elektrofahrräder	4,1	Elektromagnetische Kupplungen	2,8
Rohrinspektionssysteme	4,1	Magnetscheider	2,8
Magnetische Bremsen	4,1	Magnetische Kühlung	1,4
Reprotechnik	4,1	Magnetresonanztomographen	1,4
Industriemotoren	4,1	Sensoren	1,4
Magnetschwebebahnen	4,1	HDDs, CDs, DVDs	0
Relais und Schalter	4,1	Wandler und Lautsprecher	0
Magnetantrieb	4,1	Spielzeuge	0

Praseodym kann bis zu einem gewissen Grad als Substitut für Neodym eingesetzt werden, ohne dass dadurch die magnetischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Daher wird häufig aus wirtschaftlichen Gründen Didymium (Pr-Nd-Legierung) anstelle von reinem Neodym eingesetzt. Der Zusatz von Cobalt dient der Erhöhung der Korrosionsstabilität der Magnete. Für eine weitere Erhöhung der Korrosionsstabilität wird die Oberfläche der Magnete phosphatiert oder mit organischen (z. B. Epoxidharz, Lack) oder metallischen Beschichtungen (z. B. Al, Ni, Zn, Sn) versehen [1][26][27][28].

2.2.1 Herstellung

NdFeB-Magnete werden pulvermetallurgisch durch Sintern hergestellt. Der generelle Ablauf ist in Abbildung 21 dargestellt. Im ersten Schritt wird die Legierung im Vakuum erschmolzen. Anschließend wird die Legierung unter Argonatmosphäre gebrochen und zu einem einkristallinen Pulver mit einer Korngröße um 5 µm gemahlen. Das Pulver wird danach in das Matrizenhohl eines Presswerkzeuges gefüllt. Beim Pressen unter Magnetfeldeinwirkung entsteht ein anisotroper Magnet. Alternativ zum Formpressen ist auch ein isostatisches Pressen unter Feldeinwirkung

möglich. Hierbei werden die anisotropen Pulverpartikel parallel zur Richtung des Magnetfeldes ausgerichtet. Beim Pressen wird das Material verdichtet und die Ausrichtung fixiert. Anschließend werden die Magnete unter Schutzgas oder Vakuum bei Temperaturen zwischen 1030 °C und 1100 °C gesintert. Durch den Sinterprozess kommt es zu einer Schrumpfung von 15 – 20 %. Es werden Dichten von 7,4 – 7,6 g/cm³ erreicht. Im Anschluss daran werden die Teile einer Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C unterzogen. Nach Sintern und Tempern werden die Magnete durch Schleifen nachbearbeitet und ggf. beschichtet. Im letzten Schritt erfolgt die Magnetisierung der Magnete durch ein starkes äußeres Magnetfeld [26][27][28].

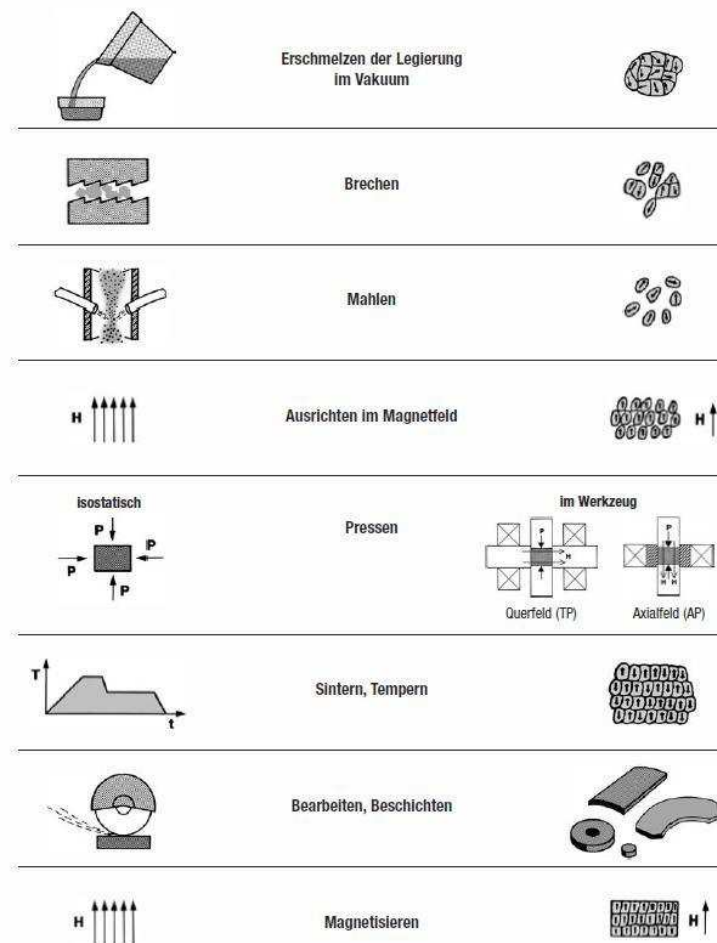


Abbildung 21: Herstellung von Seltenerd-magneten [26]

2.2.2 Verwendung

Die herausragende Leistungsstärke und die hiermit realisierbaren Miniaturisierungen von Systemen haben zu einer weiten Verbreitung von NdFeB-Permanentmagneten in vielfältigen Anwendungen geführt. Im Folgenden werden die wichtigsten Einsatzgebiete kurz vorgestellt. In Abbildung 22 sind die wichtigsten Anwendungsbereiche sowie deren Anteil an der Gesamtproduktion für 2003 und 2008 dargestellt.

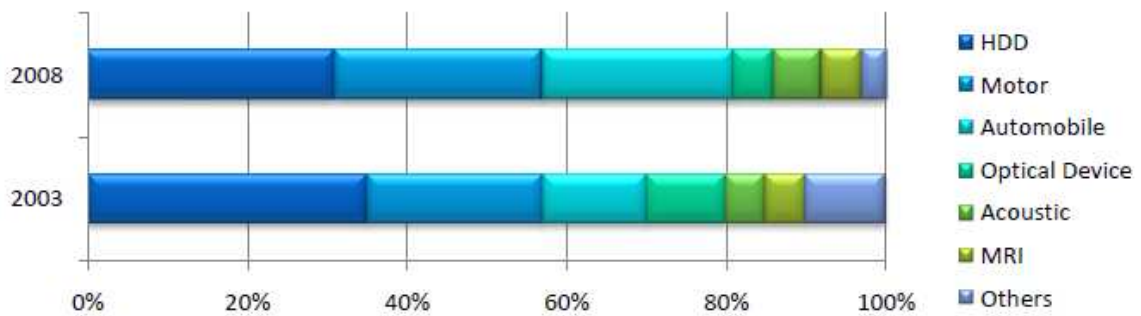


Abbildung 22: Wichtige Anwendungsbereiche von NdFeB-Magneten sowie deren Anteil an der Gesamtproduktion für 2003 und 2008 [1]

Auf Studien zu zukünftigen Einsatzmengen von NdFeB-Magneten wird hier nicht eingegangen, da eine Betrachtung vieler Prognosen, die Mitte des letzten Jahrzehnts zum heutigen Verbrauch gemacht wurden, zeigt, dass eine seriöse Vorhersage des Verbrauchs praktisch unmöglich ist.

- Motoren und Generatoren: Für Servoantriebe, Gleichstrommaschinen, Linearantriebe und Großmaschinen (z. B. Motoren für Schiffsantriebe und Windkraft-Generatoren) werden häufig NdFeB-Magnete eingesetzt. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet liegt bei Klein- und Kleinstmotoren, z. B. Glockenanker- und Dentalmotoren.
- Automobiltechnik und Sensorik: Sensoren zur Erfassung vielfältiger Betriebsdaten, z. B. der Motor-, Getriebe- und Raddrehzahl (ABS-Systeme), Beschleunigungen (ESP, Airbag) oder Positionen (Drosselklappeneinstellung, Einspritzsysteme, Nockenwelle, Kurbelwelle, Tankanzeigen); Aktoren im Motormanagement, Hilfsmotoren (Lenkhilfe), Generatoren und Schalldämpfungssysteme; Synchronmotoren als Hauptantrieb in Elektro- und Hybridfahrzeugen.
- Magnetic Resonance Imaging (MRI): In bildgebenden Systemen in der Medizintechnik werden neben supraleitenden und elektrisch erregten Systemen zunehmend NdFeB-basierte Systeme aufgrund des geringeren Energieverbrauchs, der Gewichtseinsparungen und des wartungsfreien Aufbaus eingesetzt.
- Magnetkupplungen: Magnetkupplungen werden in der Automatisierungstechnik und in der chemischen Verfahrenstechnik bevorzugt, da sie eine dauerhafte hermetische Trennung zwischen verschiedenen Medien gewährleisten.
- Strahlführungssysteme, Wiggler und Undulatoren: Verwendung u. a. in Teilchenbeschleunigern, Sputteranlagen und Wanderfeldröhren.
- Dauermagnetlager: Für Turbo-Molekular-Pumpen, Zentrifugen u. ä. wurden unterschiedliche magnetische Lagerprinzipien entwickelt.
- Haftsyste: Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Haftsyste sind Spannplatten und Schwingungsaufnehmer in Werkzeugmaschinen.

- Messinstrumente: Hier erstreckt sich die Anwendungspalette von elektronischen Waagen über Impulszähler, Massenspektrometer bis hin zu NMR-Messsystemen (Nuclear Magnetic Resonance).
- Schalter und Relais: Hall-Schalter, polarisierte Relais, Drehzahlmesser usw.
- Festplatten und akustische Anwendungen: Einsatz in Linearmotoren zur Steuerung der Lese- und Schreibarme in Festplatten, in Lautsprechern etc. [1][3][26].

2.2.3 Recycling

Wie schon in Kap. 2.1.7 erwähnt, findet derzeit nur in China ein Recycling von Produktionsabfällen wie Schleifschlämmen und Produktionsausschuss statt [22]. Im Bereich der Konsumentenabfälle ist die Recyclingquote extrem gering [24]. Hauptgründe hierfür sind eine ineffiziente Sammlung, technologische Schwierigkeiten sowie fehlende ökonomische Anreize [25].

Prinzipiell lassen sich die Recyclingverfahren für NdFeB-Magnete in folgende Kategorien einteilen [25]:

- Direkte Wiederverwendung
- Wiederverwendung der Magnetlegierung nach Wasserstoffversprödung
- Hydrometallurgische Recyclingverfahren
- Pyrometallurgische Recyclingverfahren
- Gasphasenextraktion (direkte Chlorierung)

Die meisten Veröffentlichungen beziehen sich auf Untersuchungen im Labormaßstab und decken i. d. R. auch nur einen Teil der Recyclingkette ab. Auffällig ist des Weiteren, dass die mit Abstand meisten Veröffentlichungen und Patente aus China stammen, was zeigt, dass dieses Land nicht nur bei der Primärproduktion von Seltenen Erden einen erheblichen Vorsprung hat.

2.2.3.1 Direkte Wiederverwendung

Eine direkte Wiederverwendung von Magneten wäre zwar theoretisch ökonomisch und ökologisch der günstigste Recyclingweg, allerdings ist dieser zumindest bei derzeitigen Preisen aus verschiedenen Gründen nicht realistisch.

Viele Magnete sind klein, fein verteilt und schwer zugänglich. Am einfachsten ist ein Ausbau aus Windgeneratoren und großen Elektromotoren, wo eine hohe Anzahl relativ großer Magnete auf den Rotoren montiert ist. Allerdings besitzen diese Produkte sehr lange Lebenszyklen, sodass sie derzeit kaum im Rücklauf vorkommen. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der zerstörungsfreien Demontage der spröden Magnete, die aufgrund der hohen Magnetkräfte und häufig verwendeten Klebverbindungen nur schwer zu lösen sind. Eine Entmagnetisierung durch Erhitzen über die

Curietemperatur ist zwar möglich, allerdings sind hierfür Temperaturen bis zu 350 °C notwendig, wodurch der Kleber und organische Bandagen schmelzen und teilweise oxidiert werden. Die so gelösten Magnete müssen vor einem erneuten Einbau einzeln gereinigt werden.

Selbst bei erfolgreichem Ausbau ist es fraglich, ob die Magnete in neuen Produktgenerationen eingesetzt werden können, da sich das Produktdesign bspw. eines Elektromotors nach zehn Jahren i. d. R. so verändert hat, dass Magnete mit anderen Abmessungen und Spezifikationen verbaut werden müssen [25][29].

2.2.3.2 Wiederverwendung der Magnetlegierung nach Wasserstoffversprödung

Bei der Wasserstoffversprödung nimmt das Magnetmaterial Wasserstoff unter Bildung von Seltenerdhydriden auf, wodurch sich das Kristallgitter erweitert, das Material rissig wird und zu einem groben Pulver zerfällt. Im Folgenden ist die Legierung damit deutlich besser mahlbar, weswegen dieser Schritt auch in der Magnetproduktion für hochwertige Magnete zur Vorzerkleinerung von Schmelzbrocken eingesetzt wird.

Im Rahmen des MORE-Projektes wurden 300 kg gereinigte Schrottmagnete nach Bestimmung eines geeigneten Parametersatzes (mechanische Vorzerkleinerung vor der Behandlung, Temperatur, H₂-Druck, Dauer, Einleiten von Inertgasen) von der Vacuumschmelze mittels Wasserstoffversprödung zerkleinert und mit 700 kg frischem Grobpulver in einer Strahlmühle vermahlen. Aus dem Pulver wurden 3000 Magnete mit dem AP-Verfahren verpresst. Die Grünlinge wurden gesintert, wärmebehandelt und die Magnete abschließend auf das vorgegebene Endmaß geschliffen.

Bei der Analyse der Magnete durch die Vacuumschmelze und Daimler zeigte sich, dass sich durch den Einsatz von 30 % Recyclingmaterial die Remanenz der Magnete um 3 % verringert, während die Koerzitivfeldstärke nahezu unverändert bleibt. Der Rückgang der Remanenz ist auf die Bildung unmagnetischer Oxide und Carbide zurückzuführen, welche aufgrund eines erhöhten Kohlenstoff- und Sauerstoffeintrages durch das Recyclingmaterial entstanden sind. Des Weiteren zeigte sich, dass die Korrosionsstabilität der Recyclingmagnete nach dem HAST (highly accelerated stress test; 130 °C, 95 % rel. Feuchte, 10 Tage) gegenüber Magneten, die ausschließlich aus frischen Rohstoffen hergestellt werden, etwas schlechter ist (Gewichtsverlust 0,8 mg/cm² gegenüber < 0,1 mg/cm²). Zu ähnlichen Resultaten sind auch Forscher der Universität Birmingham gekommen. Die Wasserstoffversprödung gereinigter Schrottmagnete stellt somit einen technisch darstellbaren Weg für ein werkstoffliches Recycling dar, der allerdings die große Einschränkung besitzt, dass auf die Zusammensetzung der Legierung und damit auf die magnetischen Eigenschaften kein Einfluss genommen werden kann [25][29].

2.2.3.3 Hydrometallurgische Recyclingverfahren

Der größte Teil der Veröffentlichungen zum Thema Recycling von NdFeB-Magneten bezieht sich auf hydrometallurgische Recyclingverfahren. Zu unterscheiden sind klassische hydrometallurgische Prozesse, die Laugung, Fällung, Solventextraktion, Ionenaustausch etc. zur Gewinnung der Seltenen Erden einsetzen, und neuere Ansätze, in denen ionische Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Hydrometallurgische Verfahren sind sowohl für metallische als auch für oxidierte NdFeB-Abfälle geeignet und haben den Vorteil, dass die Grundoperationen aus der Primärproduktion gut bekannt sind. Nachteilig ist, dass die Prozesse aus vielen Prozessschritten bestehen, einen hohen Chemikalienverbrauch haben und große Mengen Abwasser produzieren [25].

Der klassische Recyclingweg zur Rückgewinnung von Seltenen Erden aus NdFeB-Schrott besteht im ersten Schritt aus der Auflösung des Schrottes in einer starken Mineralsäure, in den meisten Fällen Salz- oder Schwefelsäure, und im zweiten Schritt aus der selektiven Fällung der Seltenen Erden in Form von Oxalaten, Doppelsulfaten oder Fluoriden [25]. Eine umfangreiche Untersuchung dieser Verfahrensrouten wurde bereits 1993 vom Bureau of Mines des United States Department of the Interior [30] veröffentlicht und seitdem durch weitere Versuche in Details ergänzt. Eisen wird im Anschluss häufig als Jarosit gefällt [31], da dieser im Gegensatz zu Eisen(III)hydroxid gut filtrierbar ist. Cobalt lässt sich entweder als Sulfid fällen oder mittels Solventextraktion zurückgewinnen [32].

Die meisten dieser Verfahren enden mit der Gewinnung gemischter Seltenerdoxide bzw. -salze, die mit den derzeit kommerziell eingesetzten Reduktionsverfahren nicht ohne weitere Auftrennung reduziert werden können. Auch eine Trennung mit vorhandenen Separationsanlagen ist nicht ohne Prozessanpassungen möglich, da jede Anlage auf eine bestimmte Seltenerdzusammensetzung, vorgegeben durch das Erz, eingestellt ist. Des Weiteren ist eine Mischung größerer Mengen dieser Konzentrate mit Primärkonzentraten nicht sinnvoll, da eine Trennung der maximal vier Seltenerdelemente, die in NdFeB-Magneten eingesetzt werden, mit deutlich weniger Aufwand möglich ist als die Abtrennung aus Primärkonzentraten, die bis zu 16 Elemente enthalten. Daher ist die Entwicklung auf NdFeB-Magnete abgestimmter Solventextraktionsprozesse für ein effektives Recycling notwendig. Dies ist bislang vor allem in China geschehen. Zur Extraktion aus chloridischen Lösungen wird überwiegend P507 gelöst in Kerosin eingesetzt [33][34]. Das Extraktionssystem wird wie die anderen Grundoperationen in Kapitel 2.3 näher erläutert.

Neuere Ansätze zum Recycling von NdFeB-Magneten basieren auf dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten anstelle von klassischer Solventextraktion. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wie geringen Dampfdrücken, für zahlreiche Substanzen sehr gute

Lösungseigenschaften und intrinsischen Leitfähigkeit, die oft auch von einer hohen elektrochemischen Stabilität gegen Oxidationen und Reduktionen begleitet wird, haben ionische Flüssigkeiten ein großes Potential. Allerdings handelt es sich bei den Untersuchungen überwiegend um Grundlagenuntersuchungen, sodass mit einem industriellen Einsatz frühestens in einigen Jahren zu rechnen ist [25]. Beispiele sind Untersuchungen von Hoogerstraete et al. [35], die Übergangsmetalle (u. a. Fe, Co) von Lanthanoiden (Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) mit Tri-hexyl-tetradecyl-phosphoniumchlorid getrennt und dabei sehr hohe Trennfaktoren erreicht haben sowie die Untersuchungen von Baba et al. [36], die gezeigt haben, dass Flüssigmembranen aus N,N-Dioctyldicollamic acid gelöst in 1-octyl-3-methylimidazolin-bis(trifluoromethanesulfonyl)imid eine hohe Selektivität für Seltene Erden in Anwesenheit von Eisen(III) aufweisen.

2.2.3.4 Pyrometallurgische Recyclingverfahren

Pyrometallurgische Routen sind als Alternative zu hydrometallurgischen Prozessen entwickelt worden, um die Nachteile der Hydrometallurgie zu überwinden. Im Gegensatz zu hydrometallurgischen Prozessen, die sowohl für oxidierte als auch für metallische NdFeB-Abfälle geeignet sind, sind die meisten pyrometallurgischen Routen nur für metallische Abfälle anwendbar.

2.2.3.4.1 Elektroschlacke-Umschmelzen

Elektroschlacke-Umschmelzen ist eine Methode zur Raffination relativ sauberer NdFeB-Schrotte. In diesem Prozess wird der Schrott entweder als sich aufzehrende Elektrode oder in einem flüssigen Bad geschmolzen. Das Bad besteht aus einer reaktiven Schmelze aus CaCl_2 und CaF_2 , die die Aufgabe hat, Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff und metallische Verunreinigungen wie Li, Na, Al, Zn, Mg, Ca und Si aufzunehmen.

Beim Lichtbogen-Umschmelzen mit sich aufzehrender Elektrode wird ein wassergekühlter Tiegel verwendet, wodurch die geschmolzene Magnetlegierung schnell erstarrt, nachdem sie die Schlackeschicht durchquert hat. Während des Kontakts der geschmolzenen Legierungstropfen mit der Schlacke werden die Verunreinigungen in der Schlacke gebunden, wodurch die Magnetlegierung raffiniert wird. Wird Magnetlegierung direkt in ein Schlackebad gegeben ist der Ablauf ähnlich, allerdings ist die Reaktionszeit in der Schlacke länger.

Da sich der Prozess nicht für feine Partikel eignet und die Seltenen Erden nicht von den Übergangsmetallen trennt, ist er lediglich eine Option für das Recycling größerer Mengen hochwertiger Schrotte mit dem Ziel, die Legierung wieder direkt in der Magnetproduktion einzusetzen [25].

2.2.3.4.2 Flüssigmetallextraktion

Die Flüssigmetallextraktion ist entwickelt worden, um die Nachteile der Hydrometallurgie und anderer pyrometallurgischer Ansätze zu überwinden. Sie ist vergleichbar mit konventioneller Solventextraktion, allerdings ist das Extraktionsmittel ein flüssiges Metall oder eine Metalllegierung. Der Prozess ist nur für metallische NdFeB-Abfälle anwendbar [25].

Um Neodym aus NdFeB-Schrott zu extrahieren, eignet sich vor allem flüssiges Magnesium, da Neodym bei 800 °C bis zu 65 % in flüssigem Magnesium löslich ist, wogegen Eisen praktisch keine Löslichkeit zeigt (0,035 %). Um das Neodym zu extrahieren wird der NdFeB-Schrott zerkleinert und anschließend in flüssiges Magnesium gegeben. Nach der Extraktion kann die Magnesium-Neodym-Legierung abgegossen werden und Fe-B bleibt zurück. Neodym und Magnesium lassen sich anschließend durch Vakuumdestillation voneinander trennen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung als Rohstoff für die Magnesiumgussindustrie, da einige Magnesiumlegierungen Neodymgehalte von bis zu 2 % besitzen [25][37][38].

Alternativ zu Magnesium ist auch flüssiges Silber ein mögliches Extraktionsmittel für Neodym, da sich Neodym in flüssigem Silber löst, Eisen und Bor hingegen nicht. Das Neodym lässt sich durch Oxidation zu Nd_2O_3 aus der Silber-Neodym-Legierung gewinnen, das in flüssigem Silber keine Löslichkeit zeigt. Auch wenn Silber teurer als Magnesium ist, hat es den Vorteil, dass es einfacher zu recyceln ist. Allerdings wird das Neodym nur als Oxid zurückgewonnen [25][39].

2.2.3.4.3 Glasschlackenmethode

Bei der Glasschlackenmethode wird die NdFeB-Legierung mit einer nichtmetallischen Schmelze in Kontakt gebracht, die in der Lage ist, die Seltenen Erden selektiv aufzunehmen und eine Tendenz hat, glasartig zu erstarren. Saito et al. [40] haben z. B. gezeigt, dass eine selektive Extraktion von Nd mit B_2O_3 aus NdFeB möglich ist. Eisen bleibt als $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_2B zurück. Die Seltenen Erden lassen sich aus der Glasschlacke durch Laugung mit Schwefelsäure herauslösen und anschließend als Doppelsulfate fällen. In einem weiteren Ansatz wurde oxidierte NdFeB-Legierung in eine LiF-SEF_3 -Schmelze gegeben, in der sich die Seltenen Erden als Oxifluoride lösen. Aus den gelösten Oxifluoriden können durch Schmelzflusselektrolyse die entsprechenden Metalle gewonnen werden [25].

2.2.3.4.4 Direktschmelzen

Ein direktes Wiedereinschmelzen von relativ neuen und sauberen Schrotten ist generell problematisch, da die Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte der Schrotte zu hoch sind. Der Sauerstoffgehalt führt zur Bildung einer Oxidschlacke und aufgrund der hohen Affinität der Seltenen Erden zu oxidischen Schlacken zu hohen Verlusten. Kohlenstoff lässt sich durch

Umschmelzen nicht entfernen und führt zur Bildung von Carbiden, die die magnetischen Eigenschaften deutlich beeinträchtigen [25][29].

2.2.3.5 Gasphasenextraktion

Analog zur direkten Chlorierung von Erzkonzentraten (vgl. Kap. 2.1.4.4) ist auch eine direkte Chlorierung von NdFeB-Schrott möglich. Sie ist sowohl für metallische als auch für oxidierte Schrotte geeignet. Gegenüber der Hydrometallurgie hat die direkte Chlorierung den Vorteil, dass sie im Vergleich zur Hydrometallurgie mit deutlich weniger Prozessschritten auskommt, um die Seltenen Erden von den weiteren Elementen zu trennen. Nachteilig sind vor allem der hohe Verbrauch an Chlorgas sowie die Schwierigkeiten, die sich aus der Handhabung des extrem korrosiven Gases bei hohen Temperaturen ergeben [25].

Ein Beispiel für einen Gasphasenprozess sind die Arbeiten von Mochizuki et al. [41], in denen mittels Carbochlorierung Eisen, Cobalt und Bor aus oxidierten, pulverförmigen Magnetlegierungen in Form leichtflüchtiger Chloride in die Gasphase überführt wurden, während Neodym- und Dysprosiumchlorid im Rückstand verblieben. Für eine vollständige Trennung waren eine Temperatur von 900 °C und eine Dauer von 120 Minuten notwendig. Als Reaktor diente ein Festbettreaktor aus Quarz mit einem Innendurchmesser von 36 mm und einer Länge von 1235 mm.

2.3 Ausgewählte Grundlagen der Hydrometallurgie

In diesem Kapitel wird auf einige Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis der entwickelten hydrometallurgischen Prozesse notwendig sind. In Kapitel 2.3.1 werden hierzu Möglichkeiten der Eisenelimination, insbesondere die Fällung von Eisen als Eisen(III)-oxidhydroxid, besprochen. In Kapitel 2.3.2 sind entsprechende Möglichkeiten der Cobaltfällung und in Kapitel 2.3.3 Möglichkeiten der Seltenerd-fällung angeführt. In Kapitel 2.3.4 werden schließlich die wichtigsten Solventextraktionssysteme zur Trennung von Seltenen Erden sowie typische Prozessdesigns und Kontaktoren vorgestellt.

2.3.1 Eisenfällungen

Bei der Entwicklung von Fällprozessen spielen nicht nur die Selektivität und die erreichbare Endkonzentration des Metalls eine Rolle, sondern auch die physikalischen Eigenschaften des Fällprodukts. Im Idealfall ist das Fällprodukt grobkörnig, kompakt, kristallin sowie einfach zu filtrieren und zu waschen. Insbesondere bei Eisenfällungen spielen die physikalischen Eigenschaften eine wichtige Rolle, da Fe^{3+} zwar einfach bei pH 3,5 und Raumtemperatur als Hydroxid gefällt werden kann, der Niederschlag aber gelartig und sehr voluminös ist. Dies führt neben einer sehr schlechten Filtrierbarkeit auch zu großen Verlusten an NE-Metallen durch Adsorption. Da Eisen als vierthäufigstes Element in der Erdkruste in vielen Mineralen als Begleitelement auftritt, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Alternativen zur Hydroxidfällung entwickelt, die das Eisen in gut filtrierbare Verbindungen einbinden. Die wichtigsten sind Eisen(III)-oxidhydroxid (FeOOH), Jarosit ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+ \text{ etc.}$) und Hämatit (Fe_2O_3). Abbildung 23 zeigt die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Fällprodukte, Tabelle 12 gibt einen Überblick über die entsprechenden Prozesse zur Eisenfällung [42].

Neben der Fällung des Eisens ist eine Entfernung von Eisen(III) auch mittels Solventextraktion technisch möglich, da viele saure Extraktionsmittel wie D2EHPA Eisen bevorzugt gegenüber anderen Kationen extrahieren, allerdings ist dies nicht wirtschaftlich darstellbar. Ionenaustausch kommt i. d. R. nur bei geringen Eisenkonzentrationen von $< 1 \text{ g/L}$ in Frage.

Im Folgenden wird nur auf die Fällung als Eisen(III)-oxidhydroxid näher eingegangen, da die im MORE-Projekt entwickelten Prozesse mit chloridischen Lösungen arbeiten und die Hämatitfällung Sulfat als Anion benötigt. Des Weiteren ist die Hämatitfällung wirtschaftlich unattraktiv, da sie aufgrund der notwendigen Prozessbedingungen nur im Autoklaven durchführbar ist. Die Jarositfällung ist in seltenerdhaltigen Lösungen generell nicht einsetzbar, da Jarosit neben Sulfat ein Alkalimetallkation benötigt, wodurch neben Jarosit auch Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate ausfallen würden [42][43][44][45].

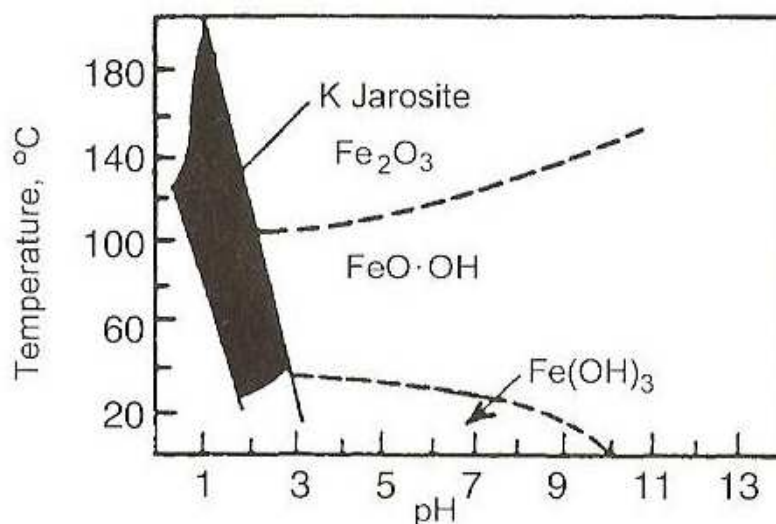
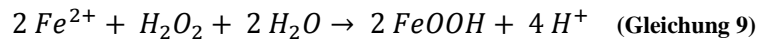


Abbildung 23: Stabilitätsbereiche von Eisen(III)hydroxid, Eisen(III)-oxidhydroxid, Jarosit und Hämatit in 0,5 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung [24]

Tabelle 12: Vergleich von Prozessen zur Eisenfällung [42]

	Eisen(III)- oxidhydroxid	Jarosit	Hämatit
pH	2 – 3,5	1,5	bis zu 2 % H_2SO_4
Temperatur [°C]	70 – 90	90 – 100	~ 200
Anion	jedes	nur SO_4^{2-}	nur SO_4^{2-}
Notwendige Kationen	keine	Na^+ , K^+ , NH_4^+	keine
Verbindungen	$\alpha, \beta\text{-FeOOH}$	$\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Fe_2O_3
Kationische Verunreinigungen	mittel	gering	gering
Anionische Verunreinigungen	mittel	hoch	mittel
Filtrierbarkeit	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Erreichbare Eisenrestkonzentration [g/L]	< 0,05	1 – 5	3

Um Eisen als Eisen(III)-oxidhydroxid aus einer Lösung auszufällen, muss das Eisen überwiegend als Fe^{2+} vorliegen. Die Fällung des Eisens als Eisen(III)-oxidhydroxid erfolgt dann im entsprechenden Stabilitätsbereich durch Oxidation des Eisens mit Luft, Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid nach folgender Gesamtreaktionsgleichung 9:



Während der Reaktion müssen die frei werdenden Protonen kontinuierlich neutralisiert werden, um die Reaktion im Stabilitätsbereich zu halten. Das Ende der Reaktion ist einfach am konstanten pH-Wert bei weiterer Zugabe von Oxidationsmittel erkennbar.

Für eine gute Filtrierbarkeit des Eisen(III)-oxidhydroxids ist es wichtig, dass das Fe^{2+} langsam oxidiert wird, um ein gut auskristallisiertes Fällprodukt zu erhalten. Eine schnelle Oxidation wirkt sich zwar nicht negativ auf die erreichbare Eisenelementation aus, führt aber zu einem amorphen Fällprodukt mit entsprechend schlechten Filtrationseigenschaften [42][46].

Die Eisen(III)-oxidhydroxidmodifikation, die sich bildet, ist u. a. abhängig von den vorherrschenden Anionen sowie dem pH-Wert, bei dem die Fällung ausgeführt wird. Aus der Natur sind vier Modifikationen bekannt, die sich auch synthetisch bilden können [11][45][46][47][48]:

- Goethit, α -FeOOH
 - Kristallsystem: orthorhombisch
 - Enthält häufig Spuren von Al, Ni, Co, Cr, Ca, Mn etc.
 - Bildet sich synthetisch bevorzugt durch Oxidation von FeSO_4 -Lösungen
- Akaganeit, β -FeO(OH,Cl)
 - Kristallsystem: monoklin
 - Enthält häufig zwischen 2 – 6 Gew.-% Chlorid
 - Lässt sich synthetisch durch Oxidation von FeCl_2 -Lösungen herstellen
 - Oberhalb von 220 °C wandelt sich Akaganeit in Hämatit um
- Lepidokrokit, γ -FeOOH
 - Kristallsystem: orthorhombisch
 - Enthält gewöhnlich kleine Mengen an Mn, Co und Al
 - Lässt sich synthetisieren, indem FeCl_2 -Lösung bei pH 7 mit Sauerstoff oxidiert wird und lässt sich mit konzentrierter Kalilauge in Goethit umwandeln
 - Beim Erhitzen dehydriert Lepidokrokit zu Maghemit (γ - Fe_2O_3)
- Feroxyhyt, δ -FeOOH
 - Kristallsystem: hexagonal
 - Lässt sich synthetisieren durch Oxidation von FeCl_2 -Lösung mit H_2O_2 zwischen pH 5 und 8 oder durch Oxidation von Fe(OH)_2
 - Wandelt sich beim Erhitzen in Abhängigkeit von Luftkontakt und Organikgehalt in Hämatit oder Maghemit um

2.3.2 Cobaltfällungen

Cobalt lässt sich sowohl in Form von Hydroxiden als auch von Sulfiden aus wässrigen Lösungen ausfällen. Die entsprechenden Fällungsbereiche sind in Abbildung 24 und Abbildung 25 dargestellt.

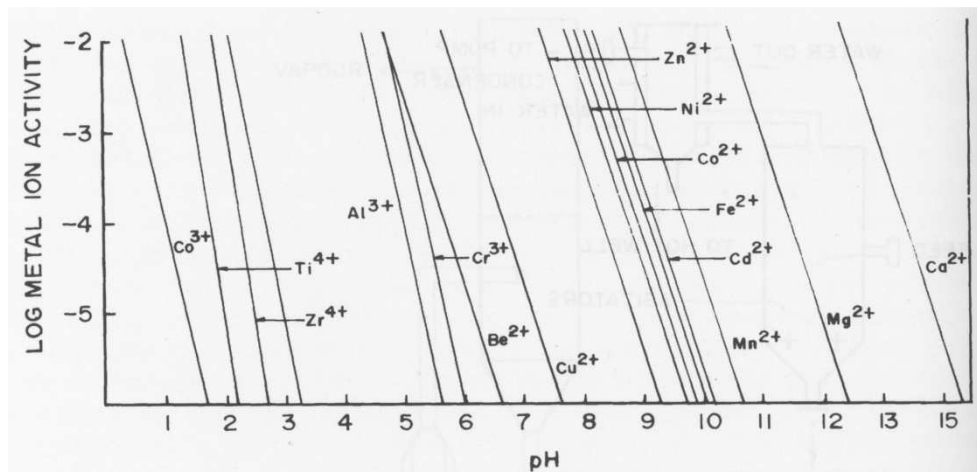


Abbildung 24: Fällungsbereiche wichtiger Metallhydroxide [42]

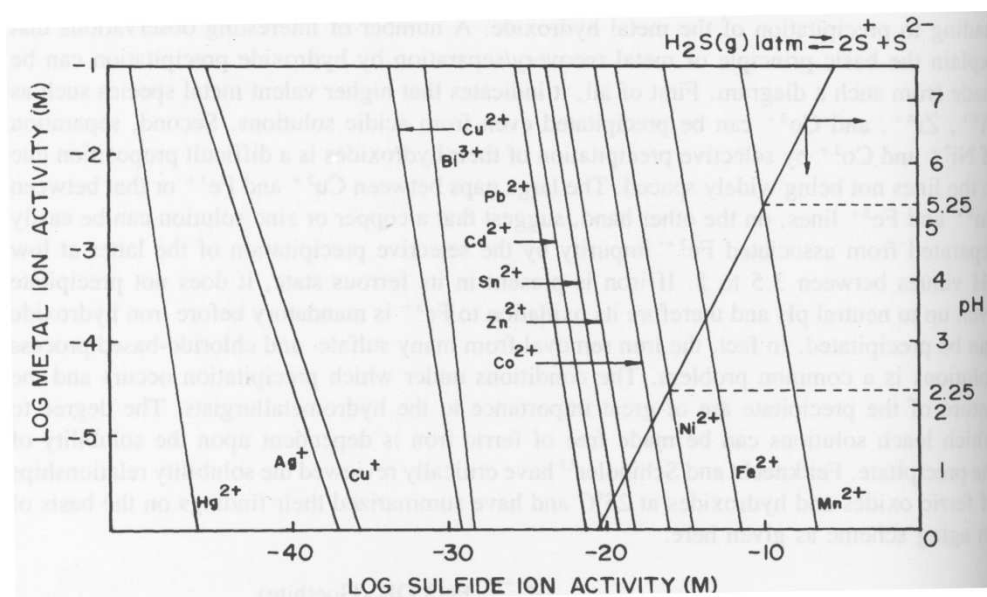
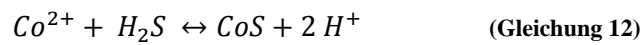


Abbildung 25: Fällungsbereiche wichtiger Metallsulfide [42]

Zweiwertiges Cobalt, das in wässrigen Lösungen wesentlich stabiler als dreiwertiges ist, bildet über basische Salze relativ stark basische Hydroxide. Der Fällungsbeginn liegt bei etwa pH 6,8, der pH-Wert für eine weitestgehend vollständige Fällung bei etwa 9,5. Aus Abbildung 24 wird deutlich, dass Fe^{3+} und Co^{2+} relativ einfach durch eine Hydroxidfällung voneinander zu trennen sind, allerdings überschneidet sich der Fällungsbereich von $\text{Co}(\text{OH})_2$ stark mit dem der dreiwertigen Lanthanoide, die zwischen pH 6,3 (Lu) und pH 7,8 (La) auszufallen beginnen [5][42][49][50].

Als Alternative zur Hydroxidfällung kommt eine Fällung als Sulfid in Betracht, die für relativ geringe Konzentrationen von Metallen wie Kupfer, Cobalt, Nickel oder Zink sowohl zur Reinigung von Lösungen als auch zur Gewinnung der Metalle Stand der Technik ist. Die Fällung wird industriell meistens mit H_2S bei einem geeigneten pH-Wert ausgeführt. Neben H_2S werden aber auch Na_2S , $NaHS$ und $(NH_4)_2S$ etc. eingesetzt. H_2S löst sich in wässrigen Lösungen und liefert Sulfidionen nach folgenden Gleichungen 10 bis 12. Die Dissoziation ist stark pH-abhängig und nimmt mit steigendem pH-Wert zu.

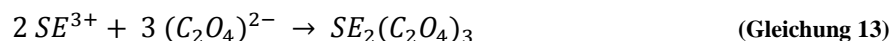


$$k = \frac{[H^+]^2}{[Co^{2+}] \cdot p_{H_2S}} \quad \text{(Formel 4)}$$

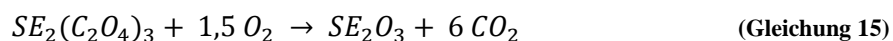
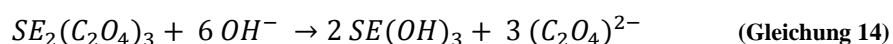
Aus der Gleichgewichtskonstante (Formel 4) wird deutlich, dass ein hoher pH-Wert und ein hoher H_2S -Druck die Reaktion in Richtung der Produkte begünstigen. Aus Abbildung 25, welche die Fällung von Metallsulfiden bei atmosphärischem Druck zeigt, ist weiterhin ablesbar, dass eine weitestgehend vollständige Fällung von Co^{2+} als CoS ab ca. pH 2 möglich ist. Somit sollte eine Trennung des Cobalts von den Seltenen Erden durch Sulfidfällung möglich sein, da die dreiwertigen Seltenen Erden keine Sulfide aus wässrigen Lösungen bilden [42][45][51].

2.3.3 Seltenerd-fällungen

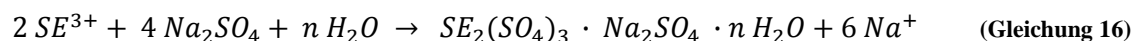
Seltene Erden werden überwiegend in Form von Oxalaten aus schwach sauren Lösungen (pH 1 – 4) gefällt (Gleichung 13), da viele andere Metalle wie beispielsweise Fe, Al, Ti, Zr, Nb und Mo unter diesen Bedingungen als Oxalatkomplexe in Lösung bleiben.



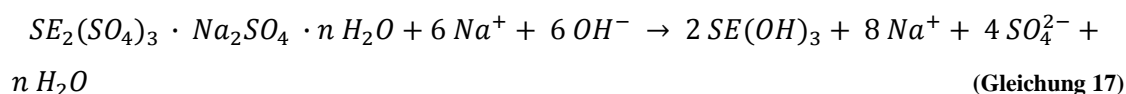
Die Oxalate lassen sich anschließend entweder mit Natronlauge in die Hydroxide umwandeln (Gleichung 14), wodurch die Möglichkeit besteht, Natriumoxalat zurückzugewinnen oder durch Glühen bei 900 °C direkt in die Oxide (Gleichung 15).



Neben der Oxalatfällung wird auch die Fällung mit Natriumsulfat zur Fällung aus schwachsauren Lösungen angewendet. Zum einen zur selektiven Fällung von Seltenen Erden in Form von Doppelsulfaten aus Erzen, die fast ausschließlich leichte Seltene Erden enthalten, z. B. Bastnäsit, und zum anderen zur groben gruppenweisen Trennung von Seltenen Erden in leichte und schwere aus Erzen, die beide Gruppen in nennenswertem Umfang enthalten. Um aus einer gemischten seltenerdhaltigen Lösung im Wesentlichen die leichten Seltenen Erden auszufällen, wird der Lösung in einem ersten Schritt Natriumsulfat zugegeben, wodurch ein Teil der Seltenen Erden, hauptsächlich leichte, nach folgender Gleichung 16 ausfällt:



Die Doppelsulfate lassen sich anschließend mit heißer, konzentrierter Natronlauge in die Seltenerdhydroxide überführen (Gleichung 17):



Die in der Lösung verbliebenen Seltenen Erden, hauptsächlich schwere, lassen sich anschließend durch Zugabe von Oxalsäure ausfällen [5][8][45][52][53].

2.3.4 Trennung von Seltenen Erden mittels Solventextraktion

In diesem Kapitel werden zuerst die wichtigsten Extraktionsmittel vorgestellt, die zur Trennung von Seltenen Erden Einsatz finden (Kap. 2.3.4.1). Anschließend werden das grundlegende Design von Solventextraktionsprozessen zur Trennung von Seltenen Erden sowie die industriell verwendeten Kontaktoren vorgestellt (Kap. 2.3.4.2).

2.3.4.1 Extraktionsmittel

Zahlreiche Extraktionsmittel sind zur Trennung von Seltenen Erden zu analytischen Zwecken und in der Grundlagenforschung verwendet worden. Letztlich wurden und werden aber nur wenige Extraktionsmittel zur industriellen Trennung von Seltenen Erden verwendet, wovon die wichtigsten Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA), Di-(2-ethylhexyl)phosphonsäure (PC-88A, Daihachi Chemical Industry Co., Ltd. bzw. P507, Shanghai Rare Earth Ltd.), Carbonsäuren wie Versatic Acid 10, Tributylphosphat (TBP) und quartäre Ammoniumsalze wie Aliquat 336 sind. Daher wird im Folgenden schwerpunktmäßig auf diese Extraktionsmittel eingegangen [8].

2.3.4.1.1 Kationenaustauscher

Die mit Abstand wichtigsten Kationenaustauscher zur Extraktion und Trennung von Seltenen Erden sind die organischen Phosphorsäurederivate D2EHPA und PC-88A/P507, deren Strukturen in Abbildung 26 dargestellt sind.

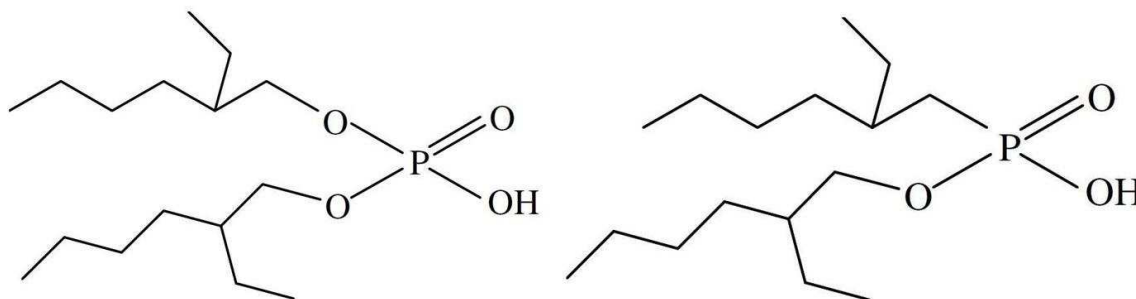
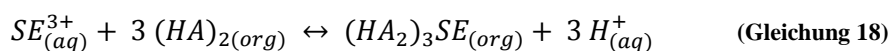


Abbildung 26: Strukturformeln von D2EHPA (links) und PC-88A/P507 (rechts) [54]

Die Austauschreaktion basiert i. d. R. auf einer Protonenabgabe des Extraktionsmittels und der Aufnahme des zu extrahierenden Metalls in Form eines elektrisch neutralen, in der organischen Phase löslichen Komplexes. In Lösungsmitteln mit geringer Polarität liegen sowohl D2EHPA als auch PC-88A/P507 als Folge von Wasserstoffbrückenbildung als Dimere $(HA)_2$ vor. Daher kann die Extraktion mit folgender vereinfachter Gleichung 18 beschrieben werden:



D2EHPA und PC-88A/P507 extrahieren im Allgemeinen bevorzugt Ionen mit hoher Ladung und bei gleicher Ladung Ionen mit geringerem Ionenradius. Daher steigen die

Verteilungskoeffizienten der dreiwertigen Lanthanoide aufgrund der Lanthanoidkontraktion in der Reihenfolge $\text{La} < \text{Ce} < \text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Eu} < \text{Gd} < \text{Tb} < \text{Dy} < \text{Ho} < \text{Er} < \text{Tm} < \text{Yb} < \text{Lu}$. Dies kann als Folge der stärkeren elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen dem Extraktionsmittelanion HA_2^- und dem SE^{3+} -Kation mit abnehmendem Ionenradius interpretiert werden. Im Vergleich zu D2EHPA lassen sich mit PC-88A/P507 im Allgemeinen etwas bessere Trennfaktoren für die Trennung der schweren von den leichten Seltenen Erden und für benachbarte Seltene Erden erreichen. Des Weiteren lassen sich die Seltenen Erden aus PC-88A/P507 mit geringer konzentrierten Säuren strippen, weswegen PC-88A/P507 in vielen Anlagen D2EHPA ersetzt hat.

Beide Extraktionsmittel sind in der Lage, Seltene Erden aus verschiedenen Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zu extrahieren, allerdings wird hauptsächlich letztere eingesetzt, da in dieser im Vergleich zu Salpetersäure höhere Verteilungskoeffizienten erreicht werden. Der Einsatz von Schwefelsäure ist in der Seltenerdmetallurgie generell nur beschränkt möglich, da in Sulfatsystemen der Einsatz von Natronlauge, Ammoniak etc. zur pH-Einstellung wegen der Bildung von unlöslichen Doppelsulfatsalzen nicht möglich ist.

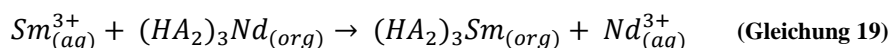
Wie aus der obigen Gleichung ersichtlich ist, liegt bei der Extraktion eine starke pH-Abhängigkeit vor. Des Weiteren werden während der Extraktion Protonen frei, die eine weitere Extraktion behindern. Um dieses Problem zu umgehen, wird das Extraktionsmittel häufig vor der Extraktion partiell mit Natronlauge verseift. Beim Einsatz von teilweise verseiftem Extraktionsmittel werden die Na^+ -Ionen bevorzugt vor den Protonen durch SE^{3+} -Ionen ersetzt, wodurch der Gleichgewichts-pH-Wert während der Extraktion einfacher zu kontrollieren ist. Der Grad der Verseifung ist limitiert durch die steigende Wasserlöslichkeit der verseiften organischen Phase sowie die Gefahr der Gelbildung durch übermäßige Beladung der organischen Phase, die zu einer Erhöhung der Viskosität und Problemen bei der Phasentrennung führt. In der Literatur finden sich häufig Verseifungsgrade um 20 %.

Als Lösungsmittel werden für die organischen Phosphorsäurederivate i. d. R. dearomatisierte Kerosine eingesetzt. Zum einen, weil die Verteilungskoeffizienten für Seltene Erden in Abhängigkeit des Lösungsmittels z. B. für D2EHPA in der Reihenfolge Kerosin > Cyclohexan > Tetrachlorkohlenstoff > Xylen > Benzol abnehmen, zum anderen, weil aromatische Kohlenwasserstoffe aufgrund der karzinogenen Wirkung allgemein zunehmend weniger in der Solventextraktion eingesetzt werden. Die maximale Extraktionsmittelkonzentration der organischen Phase liegt bei etwa 40 Vol.-%. Bei höheren Konzentrationen übersteigt die Viskosität der organischen Phase ein technisch praktikables Maß.

Sowohl D2EHPA als auch PC-88A/P507 werden meistens mit einem Modifier eingesetzt, um die Dispersions- und Koaleszenzeigenschaften der organischen Phase zu verbessern und die

Ausbildung einer dritten Phase bei hoher Beladung zu verhindern. Für D2EHPA kommt i. d. R. Tributylphosphat zur Anwendung, für PC-88A/P507 hat sich Isodecanol bewährt.

Beide Extraktionsmittel bieten die Möglichkeit, die Trennung der Seltenen Erden durch pH-unabhängige Waschkreisläufe zu erleichtern, in denen Austauschreaktionen nach folgender Reaktionsgleichung 19 ablaufen [8][14][44][55][56][57][58][59][60]:



Neben organischen Phosphorsäurederivaten sind auch verschiedene Carbonsäuren, wie Versatic Acids (Abbildung 27) und Naphthenic Acids zur Extraktion von Seltenen Erden, insbesondere zur Trennung von Yttrium von den Lanthanoiden eingesetzt worden.

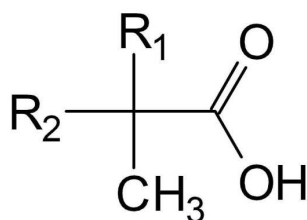


Abbildung 27: Struktur von Versatic Acids ($R_1 + R_2 = C_7$, Versatic 10; $R_1 + R_2 = C_6 - C_8$, Versatic 911) [61]

Wie D2EHPA und PC-88A/P507 reagieren auch die Carbonsäuren als Dimer nach obiger Gleichung 18. Die Verteilungskoeffizienten für die dreiwertigen Lanthanoide steigen auch bei den Carbonsäuren mit steigender Ordnungszahl der Lanthanoide. Im Gegensatz zu den Phosphorsäurederivaten extrahieren die Carbonsäuren aber in deutlich höheren pH-Bereichen zwischen 4 und 6 (vgl. Abbildung 28). Die erreichbaren Trennfaktoren für benachbarte Seltene Erden sind im Allgemeinen gering (häufig $\alpha < 2$). Die besten Ergebnisse werden in nitrat- und chloridhaltigen Lösungen erreicht.

Ein großes Problem beim Einsatz der oben genannten Carbonsäuren ist die relativ hohe Wasserlöslichkeit, wodurch hohe Extraktionsmittelverluste auftreten. Daher ist der Einsatz dieser Säuren rückläufig. Inwieweit neuere chinesische Carbonsäuren wie CA-100 und CA-12, die deutlich geringere Wasserlöslichkeiten besitzen, industriell eingesetzt werden, ist nicht bekannt [8][14][44][55][62].

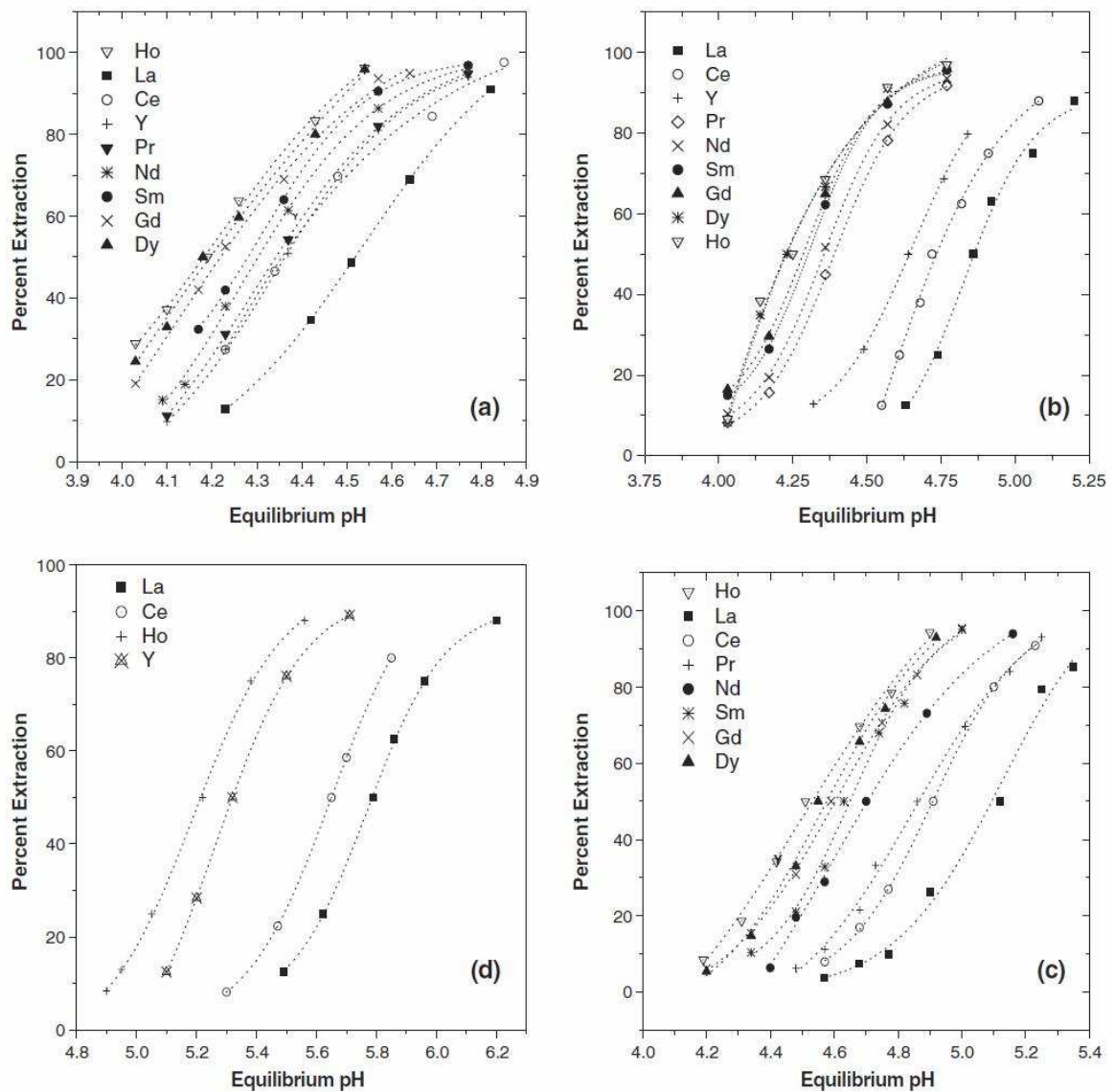


Abbildung 28: pH-Abhängigkeit der Extraktion von Lanthanoiden und Yttrium (0,05 M) aus chloridischer Lösung mit (a) Cekanioic Acid (0,56 M), (b) Naphthenic Acid (0,50 M), (c) Neo-Heptanioc Acid (0,73 M) und (d) Versatic Acid 10 (0,56 M) in Dodecan [62]

2.3.4.1.2 Chelatkomplexbildner

Als Protonendonatoren extrahieren Chelatkomplexbildner (z. B. β -Diketone) Kationen ähnlich wie Kationenaustauscher, allerdings werden die entstehenden organischen Komplexe durch mindestens zwei Koordinationsstellen jedes Anions mit dem Zentralatom stabilisiert. Chelatkomplexbildner sind u. a. für die Extraktion von Europium aus nitrathaltigen Lösungen und von Cer und Lanthan aus chloridischen Lösungen untersucht worden, haben aber im Vergleich zu Kationenaustauschern schlechtere Ergebnisse erbracht [14].

2.3.4.1.3 Neutrale Extraktionsmittel

Das effektivste neutrale Extraktionsmittel für Seltene Erden ist Tributylphosphat (TBP) (Abbildung 29). Es extrahiert Seltene Erden aus nitrathaltigen Lösungen, mit anderen Anionen werden nur unzureichende Verteilungskoeffizienten erreicht.

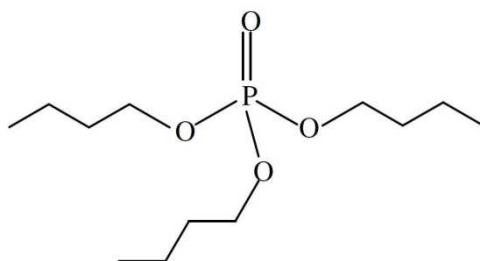


Abbildung 29: Struktur von Tributylphosphat [54]

TBP extrahiert Seltene Erden, indem es die Hydrathülle der dreiwertigen Kationen ersetzt, wodurch ein elektrisch neutraler, in der organischen Phase löslicher Komplex entsteht. Daher kann die Extraktion mittels folgender vereinfachter Gleichung 20 beschrieben werden:



Im Gegensatz zu den sauren Extraktionsmitteln steigen bei Verwendung von TBP die Verteilungskoeffizienten nicht kontinuierlich mit abnehmendem Ionenradius bzw. steigender Ordnungszahl der dreiwertigen Lanthanoide, sondern weisen ein Maximum bei den mittelschweren Seltenen Erden auf (Abbildung 30).

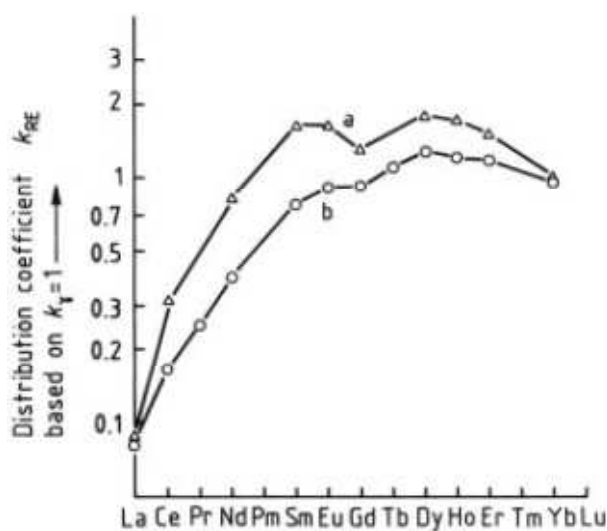


Abbildung 30: Verteilungskoeffizienten von Seltenerdinitraten (480 g REO/L): a) TBP mit 50 % Kerosin; b) Di-n-heptylsulfoxid (1 Mol/L) in 1,2-Dichlorobenzol [7]

Dies erklärt sich dadurch, dass die Verteilungskoeffizienten aufgrund zunehmender elektrostatischer Anziehungskräfte zwar bis zu einem gewissen Ionenradius steigen, dieser Effekt aber bei weiter abnehmendem Ionenradius zunehmend durch sterische Hinderung überlagert wird.

Die Extraktion von Seltenen Erden mittels TBP ist stark abhängig von der Nitrat- und Salpetersäurekonzentration. Hohe Säurekonzentrationen verbessern die Selektivität, allerdings sind konzentrierte Salpetersäurelösungen schwer zu handhaben und führen zur Hydrolyse des Extraktionsmittels. Ein weiteres Problem von hohen Säurekonzentrationen ist die Fähigkeit von TBP Säuren zu extrahieren. Dieser Effekt nimmt mit steigender Säurekonzentration zu. Alternativ besteht die Möglichkeit, die Extraktion durch Zugabe von Nitratsalzen zu verbessern, die nicht von TBP extrahiert werden, z. B. Alkalinitrate. Aufgrund des Verlaufs der Verteilungskoeffizienten ist eine effektive Trennung von Lanthanoiden mit TBP nur für Elemente möglich, die leichter als Samarium sind (vgl. Abbildung 30). Da die Trennfaktoren für die entsprechenden Trennpaare im Allgemeinen niedriger sind als bei Verwendung von organischen Phosphorsäurederivaten, ist TBP eher zur Extraktion der Seltenen Erden als Gruppe als zur Trennung geeignet.

TBP besitzt eine geringe Viskosität und kann daher ohne Lösungsmittel eingesetzt werden, wodurch Beladungen von bis zu 0,5 Mol/L $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ möglich sind. Ein weiterer Vorteil von TBP ist, dass sich die beladene organische Phase einfach mit Wasser strippen lässt [7][8][14].

2.3.4.1.4 Anionenaustauscher

Anionenaustauscher extrahieren Anionen als anionische Komplexe und sind daher nur effektiv in Anwesenheit starker anionischer Liganden. Primäre, sekundäre und tertiäre Amine sind relativ schwache Extraktionsmittel für Seltene Erden, sodass hohe Salz- oder Säurekonzentrationen für eine Trennung notwendig sind. Primäre und sekundäre Amine extrahieren am besten Seltenerdsulfate, tertiäre Amine Seltenerd-nitrate. Die schlechte Selektivität lässt sich durch Anwesenheit von EDTA und DTPA deutlich verbessern. In allen Fällen ist die Extraktion stark vom pH-Wert und den Konzentrationen abhängig, was die Systeme schwer kontrollierbar macht [7][14][63].

Im Gegensatz zu den Aminen sind langkettige quartäre Ammoniumsalze $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3(\text{CH}_3)\text{N}^+$ mit $\text{R} = \text{C}_8 - \text{C}_{12}$, insbesondere in ihrer Nitrat- und Thiocyanatform, effektive Extraktionsmittel für Seltene Erden. Diese stark basischen Anionenaustauscher benötigen deutlich geringere Salzkonzentrationen als Amine. Das bekannteste Beispiel ist Aliquat 336 (Abbildung 31). Das Reaktionsgleichgewicht lässt sich über folgende vereinfachte Gleichung 21 beschreiben:



Da sich ab einer Konzentration von ca. 35 g SEO/L in der organischen Phase der Komplex aufgrund der schlechten Löslichkeit vom Lösungsmittel trennt, d. h. sich eine dritte Phase im System ausbildet, benötigt Aliquat 336 einen Modifier, wofür üblicherweise langkettige Alkohole verwendet werden. Wie bei den Aminen lassen sich Extraktion und Selektivität mit Hilfe von Chelatkomplexbildnern wie EDTA oder DTPA verbessern.

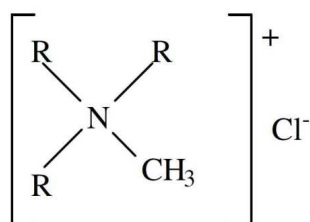


Abbildung 31: Struktur von Aliquat 336; Mischung quartärer Ammoniumverbindungen mit Alkylketten (R) von C₈ - C₁₀ [54]

Die Verteilungskoeffizienten und die Selektivität hängen bei Aliquat 336 stark vom Anion ab. In Nitratsystemen extrahiert Aliquat 336 bevorzugt die leichten Seltenen Erden (Abbildung 32). Damit unterscheidet sich Aliquat 336 von den meisten sauren und neutralen Extraktionsmitteln und bietet die Möglichkeit, die leichten Seltenen Erden von den schweren zu extrahieren. In Thiocyanatsystemen steigen die Verteilungskoeffizienten mit steigender Ordnungszahl (Abbildung 32) [7][8][14].

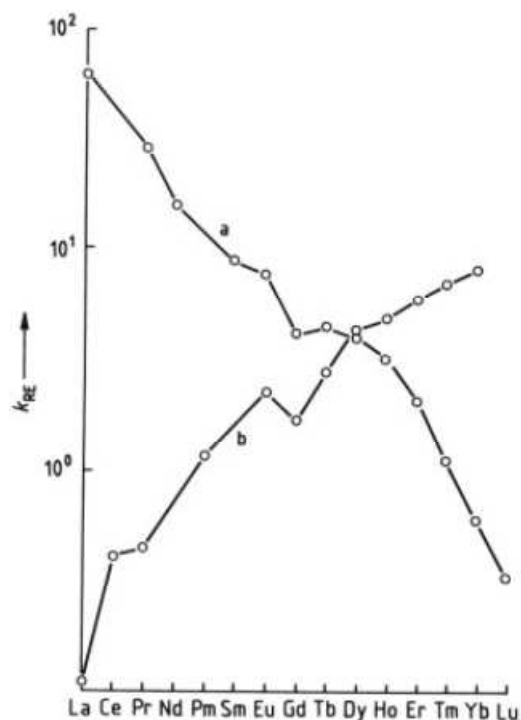


Abbildung 32: Verteilungskoeffizienten für Aliquat 336 Systeme: a) Aliquat 336 im System Solvesso/Nitrat; b) Aliquat 336 im System Xylen/Thiocyanat [7]

2.3.4.1.5 Synergetische Solventextraktionssysteme

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Laboruntersuchungen zu synergetischen Solventextraktionssystemen mit Mischungen von sauren Extraktionsmitteln (z. B. Carbonsäuren in Kombination mit organischen Phosphorsäuren), neutralen Extraktionsmitteln (z. B. TOPO in Kombination mit TBP) oder Kombinationen aus beiden. Durch die synergetischen Effekte lassen sich zum Teil bessere Trennfaktoren im Vergleich zu einfacheren Systemen erzielen. Industriell spielen synergetische Systeme aber derzeit fast keine Rolle, da das optimale Verhältnis der Extraktionsmittel in der organischen Phase aufgrund unterschiedlicher Extraktionsmittelverluste durch Verdampfung, Wasserlöslichkeit und Entrainment schwierig zu kontrollieren ist. Daher wird hier nicht näher auf die Systeme eingegangen [14][64].

2.3.4.2 Prozessdesign und Equipment

2.3.4.2.1 Prozessdesign

Ein generelles Design eines industriellen Solventextraktionsprozesses zur Trennung zweier Gruppen von Seltenerdelementen oder zwei Seltenerdelementen, im Folgenden A und B genannt, ist in Abbildung 33 dargestellt.

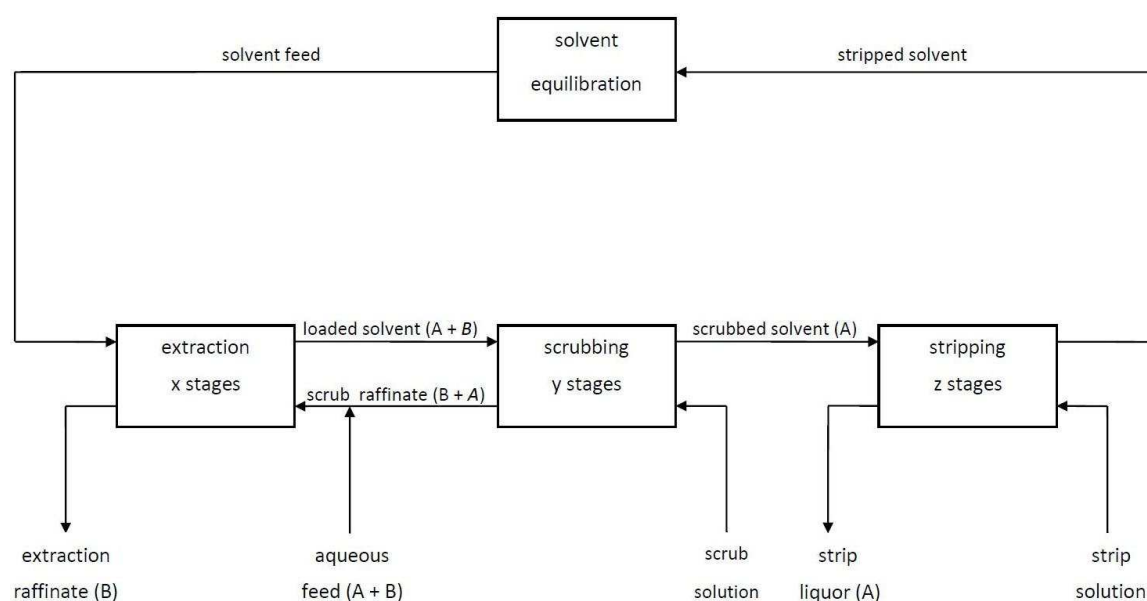


Abbildung 33: Generelles Design eines industriellen Solventextraktionsprozesses zur Trennung zweier Gruppen von Seltenerdelementen oder zwei Seltenerdelementen

Organische und wässrige Phase werden in der Regel im Gegenstrom geführt und jede Prozessstufe, d. h. Extraktion, Waschen und Strippen, besteht aus einer Aneinanderreihung mehrerer Kontaktoren (Abbildung 34), z. B. Mixer-Settlern, sodass die wässrige Phase aus dem n-ten Kontaktor in den Kontaktor n-1 gepumpt wird, während die organische Phase in den Kontaktor n+1 gepumpt wird. Im Idealfall sind wässrige und organische Phase in jedem Kontaktor im Gleichgewicht.

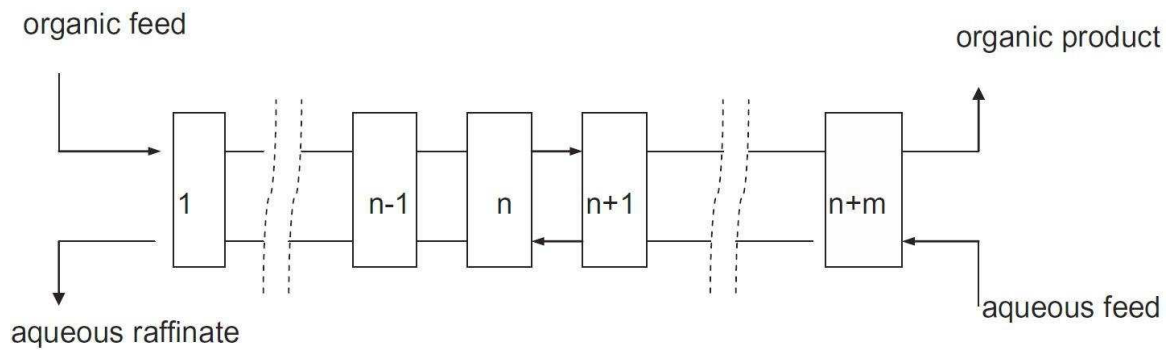


Abbildung 34: Vereinfachtes Fließbild einer Gegenstromextraktion [14]

In der Extraktion wird das Feed mit den beiden Elementen oder Elementgruppen A und B auf der einen Seite und die unbeladene organische Phase mit dem Extraktionsmittel auf der anderen Seite in eine Anordnung von Kontaktern gepumpt. Beim Durchlaufen wird das Zielmetall A vollständig in die organische Phase überführt, sodass die Extraktion ein wässriges Extraktionsraffinat verlässt, das nur noch B enthält. Da im Fall von Seltenerdeelementen A und B sehr ähnlich sind, wird während der Extraktion auch etwas B mit extrahiert, sodass die Extraktion eine überwiegend mit A beladene organische Phase verlässt, die aber auch etwas B enthält.

Die mit A und etwas B beladene organische Phase wird im nächsten Schritt dem Waschkreislauf zugeführt, bei dem während der Extraktion ungewollt mitextrahiertes B mit Hilfe einer geeigneten wässrigen Lösung aus der organischen Phase extrahiert wird, sodass eine organische Phase den Waschkreislauf verlässt, die nur noch A enthält. Das Waschraffinat, das B und etwas A enthält, wird üblicherweise recycelt und dem Feed wieder zugeführt, um Verluste an Seltenen Erden zu vermeiden.

Die jetzt nur noch mit A beladene organische Phase wird im letzten Schritt dem Strippkreislauf zugeführt. Hier wird A mit Hilfe einer geeigneten wässrigen Lösung reextrahiert, sodass diesen Kreislauf eine Stripplösung verlässt, die nur noch A enthält, und eine unbeladene organische Phase. Die organische Phase wird, ggf. nach Vorbehandlung, wieder zur Extraktion eingesetzt.

Um die Verdünnung der Seltenen Erden durch das Einbringen einer wässrigen Waschlösung in das System zu vermeiden und die notwendige Stufenanzahl für eine Trennung zu reduzieren, werden die Anlagen manchmal mit partiellem Rückfluss der Stripplösung betrieben (Abbildung 35). In diesem Fall wird ein Teil der Stripplösung zum Waschen der Organik verwendet. Der Massentransfer in den Waschstufen ist dann ein Austausch verschiedener Seltener Erden aufgrund unterschiedlicher Affinität zum Extraktionsmittel gemäß Gleichung 19 [8][14][44][60].

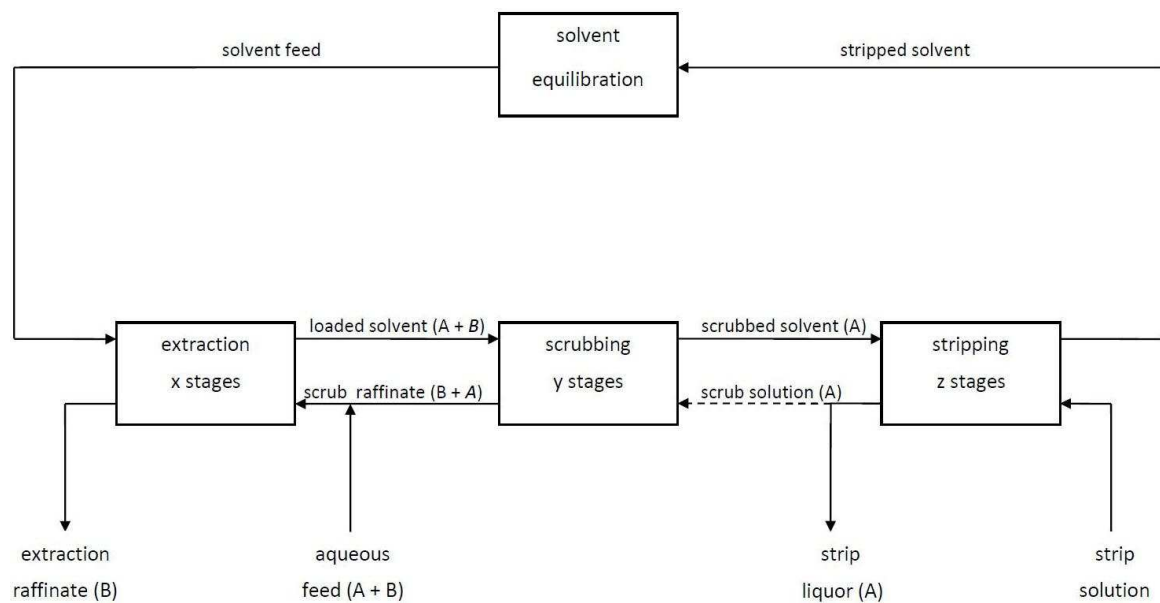


Abbildung 35: Generelles Design eines industriellen Solventextraktionsprozesses zur Trennung zweier Gruppen von Seltenerdelementen oder zwei Seltenerdelementen mit partiellem Rückfluss der Stripplösung

2.3.4.2.2 Equipment

Solventextraktionsequipment lässt sich in Mixer-Settler, Gegenstromsäulen und Zentrifugalkontaktoren einteilen. In allen Typen wird eine Phase in der anderen dispergiert, um die Oberfläche zwischen den Phasen und damit den Massentransfer zu erhöhen. Die hierfür notwendige Energie wird über Mischen oder Pulsieren eingebracht. Nach einer für den gewünschten Massentransfer ausreichend langen Kontaktzeit müssen beide Phasen wieder voneinander getrennt werden [65]. Im Folgenden werden die wichtigsten Designs sowie deren Vor- und Nachteile kurz vorgestellt.

Mixer-Settler:

Mixer-Settler sind die einfachsten stufenweisen Kontaktoren. Die Dispersion findet in einem gerührten Reaktionsgefäß, einer Mischpumpe oder Ähnlichem statt, die Phasentrennung im einfachsten Fall in einem Tank, der das zwei- bis dreifache Volumen des Mixers besitzt. Kompliziertere Designs besitzen Einbauten wie Leitbleche, Füllkörper oder Ähnliches, um die Koaleszenz zu beschleunigen und damit den Bedarf an Grundfläche zu verringern. Ein einfaches Mixer-Settler-Design ist in Abbildung 36 dargestellt, Abbildung 37 zeigt einen Mixer-Settler im Technikumsmaßstab [44].

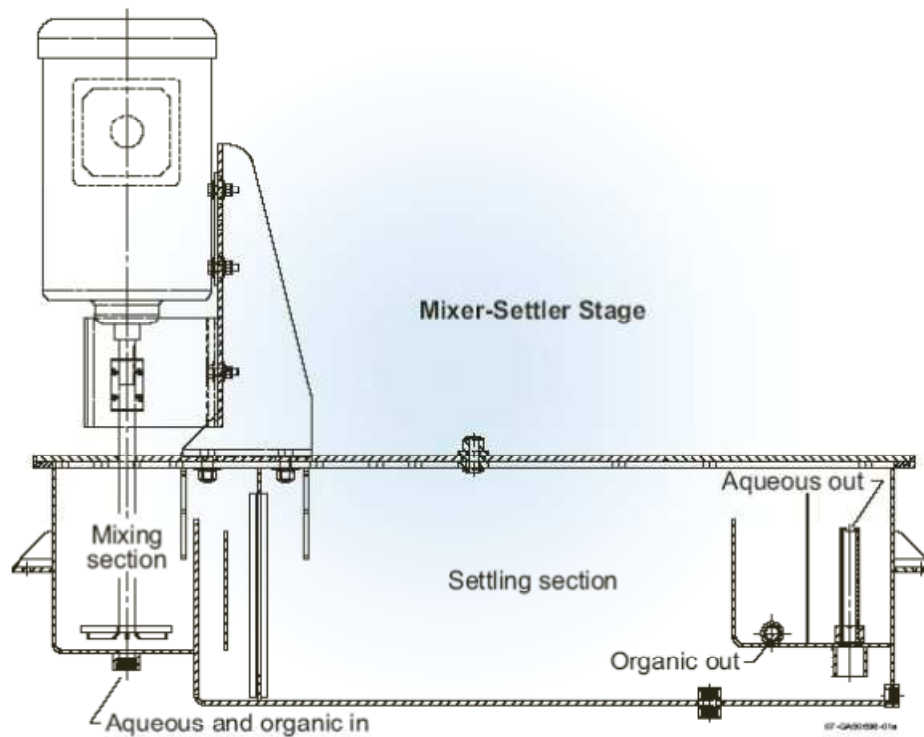


Abbildung 36: Einfaches Mixer-Settler-Design [66]



Abbildung 37: Blick in einen Mixer-Settler im Technikumsmaßstab (Durchfluss: 90 L/h) [66]

Zu kontrollierende Parameter [44][66]:

- Mixerdrehzahl
- Durchflussrate
- Phasengrenze im Settler durch Überflusswehre für organische und wässrige Phase

Vorteile [44][66]:

- Mixer-Settler erreichen eine Stufeneffizienz von nahezu 100 %
- Kein Rückfluss zwischen Stufen → einfaches Scale up
- Beliebige Stufenanzahl möglich
- Sehr hohe Durchsätze möglich
- Unempfindlich gegenüber Durchflussschwankungen

Nachteile [44][66]:

- Benötigen eine sehr große Grundfläche
- Aufwendige Verrohrung
- Hohes Extraktionsmittelinventar im System

Gegenstromsäulen:

Gegenstromsäulen lassen sich in Säulen ohne Energiezufuhr, z. B. gepackte Säulen, in gepulste Säulen und Säulen mit rotierenden Einbauten einteilen. Da erstere relativ ineffizient und daher kaum in Gebrauch sind und letztere nur selten in der Hydrometallurgie eingesetzt werden, wird hier nur auf die gepulsten Säulen eingegangen [65].

Im Gegensatz zu Mixer-Settlern entspricht eine gepulste Säule nicht einer einzelnen Extraktionsstufe, sondern stellt als kontinuierlicher Kontaktor mehrere theoretische Stufen dar. Typische Säulen sind 10 – 14 m hoch und entsprechen 5 – 7 Trennstufen pro Säule. Das einfachste Design einer gepulsten Säule ist eine Siebplattensäule (Abbildung 38 A). Die organische Phase fließt von unten nach oben, während die wässrige Phase von oben nach unten fließt. Mit Hilfe eines Pulsators, z. B. einer Kolbenpumpe, wird die Flüssigkeit in der Säule auf und ab bewegt, wodurch es aufgrund der eingebauten Siebplatten in der Säule zu einer intensiven Vermischung der beiden Phasen kommt. Die Phasentrennung findet im Kopf der Säule statt. Da bei großen Säulendurchmessern ($> 0,6$ m) das zu bewegendes Volumen und damit der Energiebedarf sehr hoch sind, werden in diesem Fall teilweise Säulen mit sich auf und ab bewegendes Siebplatten verwendet (Abbildung 38 B). Säulen im Labor- und Industriemaßstab sind in Abbildung 39 dargestellt [65][66].

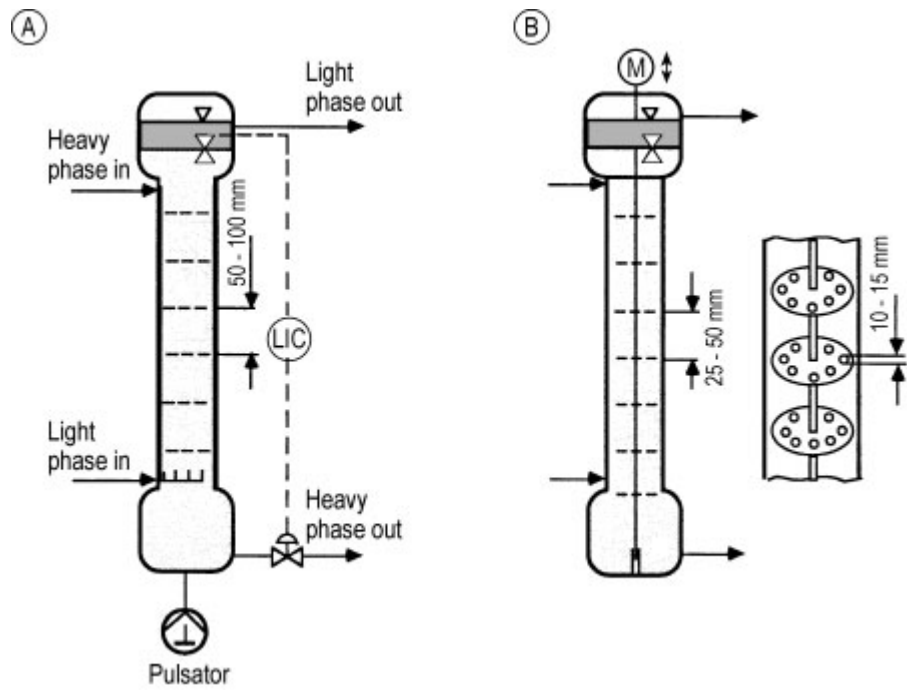


Abbildung 38: A) Gepulste Siebplattensäule; B) Säule mit sich auf und ab bewegenden Siebplatten [65]

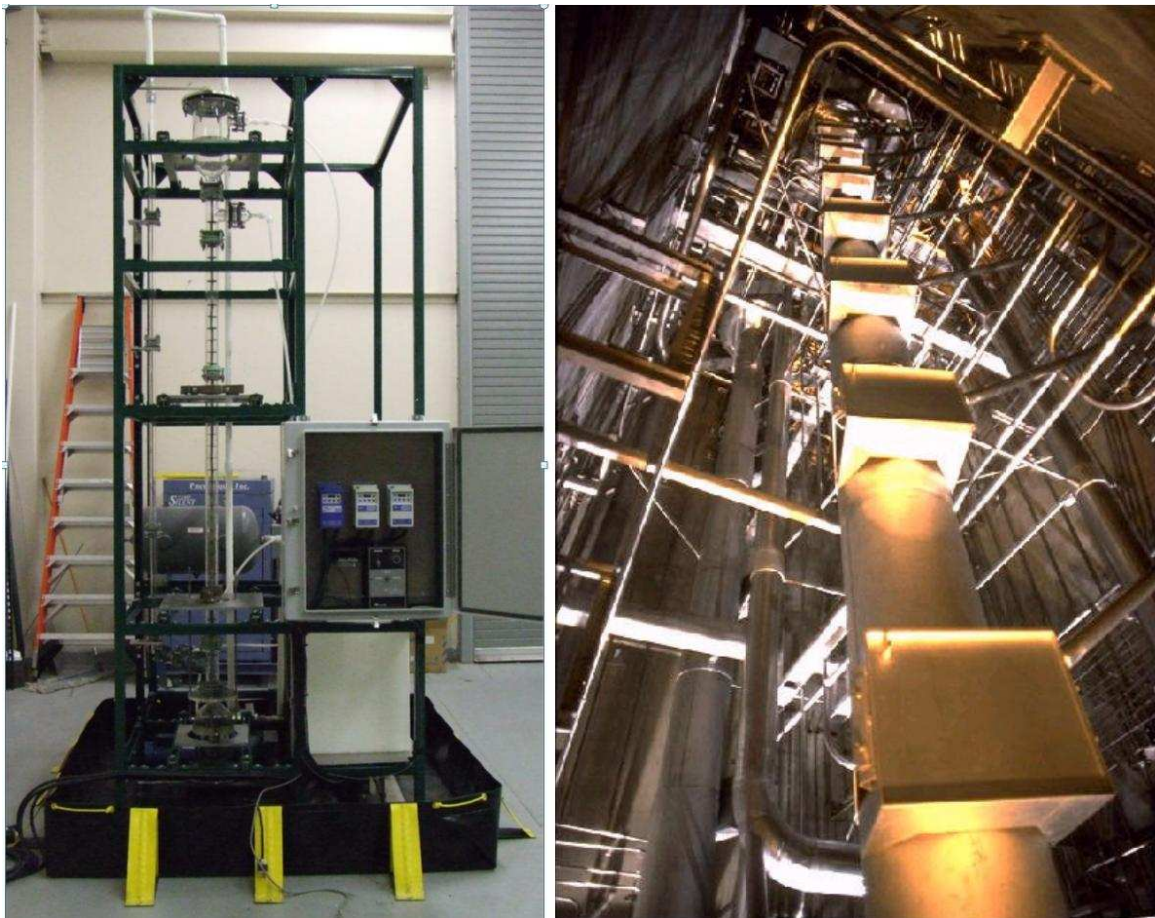


Abbildung 39: Gepulste Säule im Labormaßstab (links) und in La Hague (rechts) [66]

Zu kontrollierende Parameter [65][66]:

- Frequenz ($30 - 150 \text{ min}^{-1}$)
- Amplitude ($5 - 15 \text{ mm}$)
- Regelung der Phasengrenzen

Vorteile [65][66]:

- Geringe Grundfläche
- Geringeres Extraktionsmittelinventar als in Mixer-Settlern
- Ohne bewegliche Teile im Reaktionsbereich ausführbar
- Geringe Kapitalkosten

Nachteile [65][66]:

- Sehr hoch, typischerweise $10 - 14 \text{ m}$
- Nur für geringe und mittlere Durchsätze geeignet
- Ungeeignet für Systeme, die schnell stabile Emulsionen bilden

Zentrifugalkontaktoren:

Zentrifugalkontaktoren nutzen Zentrifugalkräfte, um den spezifischen Dichteunterschied zwischen organischer und wässriger Phase zu erhöhen, wodurch eine sehr schnelle Phasentrennung stattfindet. Ein mögliches Design, das in den späten 1960iger Jahren vom Argonne National Lab entwickelt wurde, ist in Abbildung 40 dargestellt. Abbildung 41 zeigt einen Zentrifugalkontaktor im Labormaßstab. In den abgebildeten Kontaktoren werden organische und wässrige Phase am Boden des äußeren Zylinders vermischt und anschließend im inneren Zylinder zentrifugiert. Die wässrige Phase sammelt sich dabei außen und die organische innen. Am oberen Zylinderrand werden die Phasen getrennt abgezogen und weiterverarbeitet. Zentrifugalkontaktoren sind im Vergleich zu Mixer-Settlern und Säulen bisher nicht sehr verbreitet und werden vor allem in der Nuklearindustrie eingesetzt, z. B. in der Plutoniumraffination in La Hague, wo aufgrund der Schädigung der organischen Phase durch radioaktive Strahlung kurze Kontaktzeiten vorteilhaft sind [44][66].

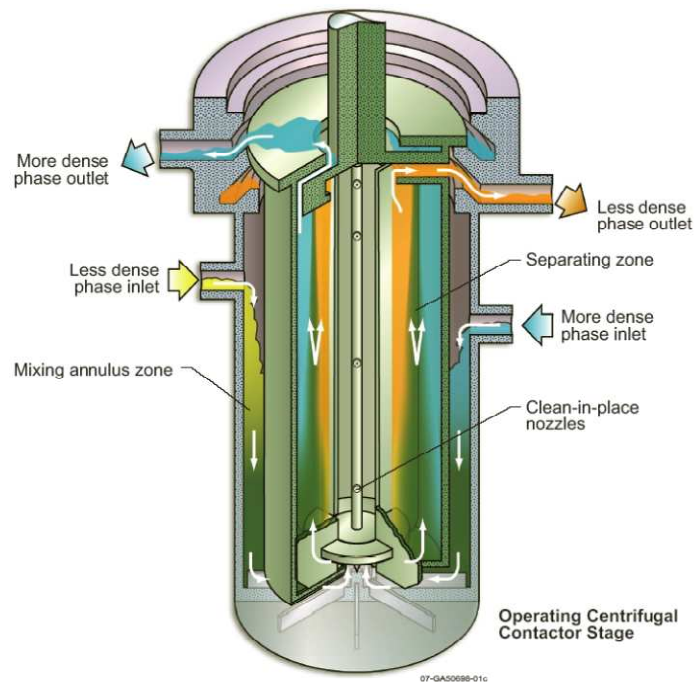


Abbildung 40: Zentrifugalkontaktor mit ringförmigem Design entwickelt vom Argonne National Lab [66]



Abbildung 41: Zentrifugalkontaktor im Labormaßstab [66]

Zu kontrollierende Parameter [44][66]:

- Drehzahl
- Durchfluss

Vorteile [44][65][66]:

- Phasentrennung bis zu einem minimalen Dichteunterschied von 15 kg/m³ möglich
- Aufgrund der hohen Scherkräfte können Systeme mit hohen Viskositätsunterschieden betrieben werden
- Aufgrund des kompakten Designs sehr platzsparend (Bsp.: 400 mm Rotordurchmesser → 75 – 300 L Durchfluss pro Minute)
- Geringes Extraktionsmittelinventar im System und kurze Kontaktzeiten → Vorteil bei teuren Extraktionsmitteln und hoher Zersetzungsrate des Extraktionsmittels (z. B. durch radioaktive Strahlung)
- Schnelle Gleichgewichtseinstellung

Nachteile [44][65][66]:

- Komplexer als Gegenstromsäulen → höhere Invest- und Betriebskosten
- Aufgrund der kurzen Aufenthaltszeiten nicht für Systeme mit langsamer Kinetik geeignet
- Sehr empfindlich gegenüber Feststoffen

3 Material und Methoden

3.1 Analytik

Alle Metalle und Bor wurden mit Ausnahme von Kupfer und Blei mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Varian Vista MPX) bestimmt. Die Analyse von Kupfer und Blei erfolgte aufgrund von Wellenlängenüberlagerungen und hohen Nachweisgrenzen in der ICP-OES mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS, Varian AA240). Die Bestimmung von Chlorid fand mittels Ionenchromatographie (IC, Metrohm 761 Compact) statt. Zum Aufschließen der Feststoffe wurden Königswasseraufschlüsse (Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Pb), $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ Druckaufschlüsse (B) sowie Schmelzaufschlüsse mit Lithiumtetraborat (Al, Cr, Dy, Nd, Pr, Tb) und Natriumhydroxid (Cl) verwendet. Die Laugung der Lithiumtetraboratschmelzen erfolgte mittels Salzsäure, die der Natriumhydroxidschmelzen mittels Wasser.

Bei der Bestimmung der Kristallstruktur einiger Feststoffe fand die Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) Anwendung. Die Diffraktogramme wurden mit einem Philips X'PERT 3020 mit Kupferröhre in einem Winkelbereich von 5 bis $80^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,01^\circ 2\theta$ aufgenommen. Für die Messungen wurden Standardpresstabletten hergestellt und die aufgenommenen Diffraktogramme mit internationalen Referenzdiffraktogrammen verglichen, um die Phasen zu identifizieren.

Die Ermittlung der Korngrößenverteilungen der Eisen(III)-oxidhydroxide erfolgte mit einem Laserbeugungsspektrometer des Typs Helos/KR mit Quixel Disperser der Firma Sympatec in Suspension, jene des oxidierten Magnetpulvers trocken mit einem Disperser des Typs Rodos.

3.2 Material

3.2.1 Magnetschrott

Die Versuche wurden mit unbeschichteten, nicht aufmagnetisierten NdFeB-Produktionsschrotten des Projektpartners Vacuumschmelze GmbH & Co. KG sowie unbeschichteten, entmagnetisierten Magneten aus Siemens- und Daimlermotoren durchgeführt (Abbildung 42).

Für die Laborversuche wurden die Magnete unter Argonatmosphäre gemahlen und das Pulver anschließend durch Anzünden in einer Stahlschüssel gezielt oxidiert, um ein homogenes Ausgangsmaterial für die Versuche zu erzeugen. Die gezielte Oxidation war aus Sicherheitsgründen notwendig, da die Magnetlegierung im pulverförmigen Zustand aufgrund der metallischen Seltenerdelemente zur Selbstentzündung neigt. Die chemische Zusammensetzung des oxidierten Magnetpulvers ist in Tabelle 13 gegeben. Bei der Oxidation wurden hauptsächlich

die Seltenerdelemente oxidiert, Eisen nur zu ca. 5 %, was für die Fällung von Eisen(III)-oxidhydroxiden wichtig war (vgl. Kap. 4.2.1). Das Pulver war zu 90 % kleiner 340 µm.

Für die Technikumsversuche wurden unzerkleinerte Magnete eingesetzt. Das Verhältnis von leichten zu schweren Seltenerdelementen schwankte in den eingesetzten Chargen zwischen 3,8 und 4,6, wobei der Terbiumgehalt i. d. R. unter 0,2 % und der Praseodymgehalt um 1 % lag. Der Cobaltgehalt betrug zwischen 1 % und 1,5 %.



Abbildung 42: Unbeschichtete, nicht aufmagnetisierte NdFeB-Produktionsschrotte des Projektpartners Vacuumschmelze GmbH & Co. KG gemischt mit unbeschichteten, entmagnetisierten Magneten aus Siemens- und Daimlermotoren

Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des oxidierten Magnetpulvers für die Laborversuche

Hauptelemente	Gehalt [%]	Verunreinigungen	Gehalt [ppm]
B	0,88	Al	3301
Co	1,03	Ca	129
Dy	5,37	Cr	116
Fe_{ges}	62,06	Cu	985
Fe_{met}	59,29	Mn	291
Nd	23,56	Pb	1729
Pr	0,81		
Tb	0,12		

3.2.2 Chemikalien

Für die Laborversuche wurden alle anorganischen Chemikalien sowie Oxalsäure bzw. Natriumoxalat in analytischer Qualität eingesetzt. Für die Technikumsuntersuchungen wurden technische Qualitäten verwendet.

Eine Übersicht über die verwendeten organischen Chemikalien zur Solventextraktion gibt Tabelle 14.

Tabelle 14: Übersicht über die verwendeten organischen Chemikalien zur Solventextraktion

	Hersteller	Reinheit/Qualität
Extraktionsmittel		
D2EHPA	Lanxess AG	$\geq 95 \%$
PC-88A	Daihachi Chemical Industry Co.	$\geq 95 \%$
Versatic Acid 10	Momentive Performance Materials Inc.	$\geq 90 \%$
TBP	Merck	$\geq 99 \%$
Lösungsmittel		
Escaid 120 (entaromatisiertes Kerosin, Kohlenwasserstoffe, C ₁₂ –C ₁₅ , n-Alkane, Isoalkane, Cyclene, < 2 % Aromaten)	Exxon Chemicals Europe	-
Modifier		
TBP	Merck	$\geq 99 \%$
1-Decanol	Merck	$\geq 99 \%$

3.3 Versuchsdurchführungen

3.3.1 Laugungen und Fällungen

Alle Löse- und Fällversuche im Labormaßstab wurden in Bechergläsern auf beheizbaren Magnetrührplatten durchgeführt. Die Technikumsversuche fanden in einem isolierten 50 L Glasreaktor mit Temperiermantel statt, der über ein Temperierbad beheizt bzw. gekühlt wurde. Der Reaktorinhalt wurde mit einem teflonbeschichteten Flügelrührer durchmischt. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte in beiden Fällen durch digitale Kontaktthermometer, die des pH-Wertes durch Standardglaselektroden.

In den Löseversuchen im Labormaßstab wurde das oxidierte Magnetpulver aufgrund der stark exothermen Reaktion langsam unter Rühren in die kalte Säure gegeben. Nach vollständiger

Zugabe des Pulvers erfolgte die Einstellung der gewünschten Temperatur für die weitere Laugung bzw. für die Eisenfällung. Im Technikumsmaßstab wurden die unzerkleinerten Magnete auf einmal in die Säure gegeben und die Temperatur durch den Temperiermantel bei Bedarf auf $\leq 90\text{ °C}$ begrenzt.

In den Experimenten zur Eisenfällung fanden 30 %iges Wasserstoffperoxid und 32 %ige (Laborversuche) bzw. 50 %ige (Technikumsversuche) Natronlauge zur Oxidation des Eisen(II) bzw. zur Säureneutralisation Anwendung. In allen anderen Fällungen wurden pulverförmige Fällmittel ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{ H}_2\text{O}$, NaHS (68 – 72 %), Na_2SO_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) eingesetzt. Alle Fällprodukte wurden nach der Filtration mit deionisiertem Wasser gewaschen.

Sowohl in den Labor- als auch in den Technikumsversuchen erfolgte die Filtration aller Suspensionen mit Ausnahme der Seltenerdhydroxide mittels Nutschen unter Verwendung von Blaubandfiltern (Porengröße $< 2\text{ }\mu\text{m}$). Die Seltenerdhydroxide wurden mit Hilfe einer Zentrifuge von überschüssiger Natronlauge getrennt, da konzentrierte Natronlauge die meisten Filtermaterialien zersetzt.

3.3.2 Solventextraktion

3.3.2.1 Batchversuche

In den Batchexperimenten erfolgte die Kontaktierung der abgemessenen Volumina an organischer und wässriger Phase in Scheidetrichtern. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase abgelassen und der pH-Wert und die Metallkonzentrationen bestimmt. Die Metallkonzentrationen in der organischen Phase wurden aus der Differenz der Metallkonzentrationen in der wässrigen Phase vor und nach Extraktion bzw. Waschen bzw. Strippen ermittelt. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten k , der prozentualen Extraktion %E und des Trennfaktors α erfolgte mit folgenden Formeln 5 – 7, in denen V_{org} und V_{aq} die Volumina der organischen bzw. wässrigen Phase darstellen. k_A und k_B entsprechen den Verteilungskoeffizienten der Metalle A und B.

$$k = \frac{\text{Konzentration des Metalls in der organischen Phase}}{\text{Konzentration des Metalls in der wässrigen Phase}} \quad (\text{Formel 5})$$

$$\%E = \frac{k \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}}{1 + k \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}} \cdot 100 \quad (\text{Formel 6})$$

$$\alpha = \frac{k_A}{k_B}$$

(Formel 7)

3.3.2.2 Mixer-Settler-Anlage

Die Überprüfung des entwickelten Prozessdesigns fand mit Hilfe von MSU-0,5 Mixer-Settler-Einheiten der Firma MEAB Metallextraktion AB statt, die aufgrund ihrer geringen Größe, ihrer Flexibilität in Bezug auf Stufenanzahl und Durchfluss und ihrer Einfachheit sehr gut für die Entwicklung von Solventextraktionsprozessen im Labormaßstab geeignet sind. Eine Verwendung von Säulen oder Zentrifugalkontaktoren wurde aufgrund ihrer höheren Komplexität in dem frühen Entwicklungsstadium des Solventextraktionsprozesses als nicht sinnvoll erachtet. Für Extraktion, Waschen und Strippen wurde jeweils die berechnete Stufenanzahl in einer Gegenstromanordnung zu einem Block verschaltet. Der Aufbau einer vierstufigen Gegenstromextraktion ist in Abbildung 43 dargestellt. Jede Einheit hat ein aktives Mixervolumen von 0,12 L und ein Settlervolumen von 0,48 L mit einer Settlerfläche von 0,006 m². Der empfohlene maximale Durchfluss (organische Phase + wässrige Phase + ggf. Rückfluss) beträgt 10 L/h bei normaler Phasentrennung. Alle Einheiten und Schläuche sind aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) gefertigt. Alle flüssigen Phasen wurden mit Magnet-Membrandosierpumpen gefördert.

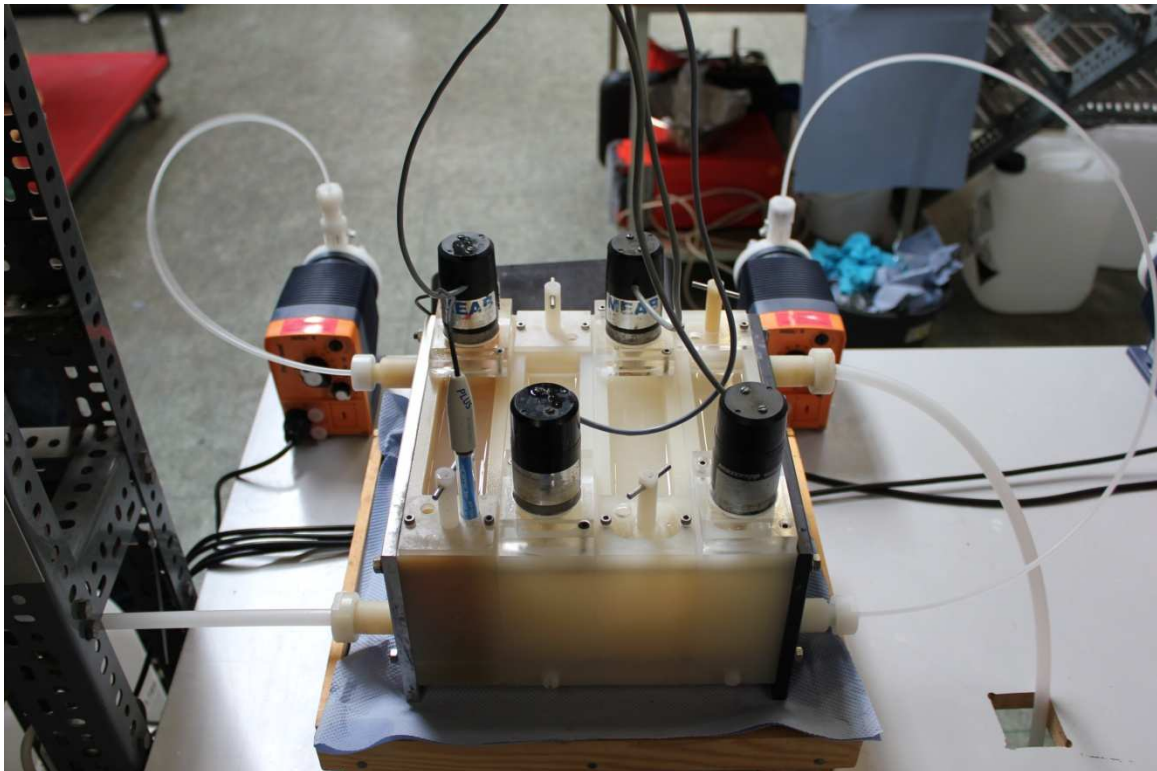


Abbildung 43: Aufbau einer vierstufigen Gegenstromextraktion bestehend aus vier MSU-0,5 Mixer-Settler-Einheiten

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen des MORE-Projektes wurden am Lehrstuhl für Rohstoffaufbereitung und Recycling drei hydrometallurgische Prozesse bis in den kleinen Technikumsmaßstab entwickelt, mit denen sich Seltene Erden und Cobalt in Form metallurgisch verwertbarer Konzentrate aus NdFeB-Magneten zurückgewinnen lassen (Abbildung 44). Die Prozesse unterscheiden sich lediglich im Trenngrad der gewonnenen Seltenerdkonzentrate. In allen Prozessen werden im ersten Schritt die Magnete bzw. oxidiertes Magnetpulver in Salzsäure aufgelöst. Anschließend erfolgt die Fällung des Eisens aus der Lösung als Akaganait und die des Cobalts als Cobaltsulfid. Im ersten Prozess werden nach der Aufreinigung der Lösung alle Seltenen Erden (Pr, Nd, Tb, Dy) gemeinsam als Oxalate ausgefällt, die sich durch Glühen bei 900 °C in ein gemischtes Seltenerdoxid umwandeln lassen. Im zweiten Prozess findet eine Vortrennung der Seltenen Erden durch fraktionierte Fällung mit Natriumsulfat und Oxalsäure in ein leichtes (Pr, Nd) und ein schweres (Tb, Dy) Seltenerdkonzentrat statt. Die Doppelsulfate lassen sich mit heißer, konzentrierter Natronlauge in die Hydroxide umwandeln. Im dritten Prozess werden die Seltenen Erden vollständig in leichte und schwere Seltene Erden durch Solventextraktion mit Di-(2-ethylhexyl)phosphonsäure (PC-88A) getrennt. Aus den entstehenden Lösungen lassen sich die Seltenen Erden ebenfalls mit Oxalsäure ausfällen und durch thermische Zersetzung in die Oxide überführen. Im Folgenden wird die Entwicklung aller Prozessschritte erklärt.

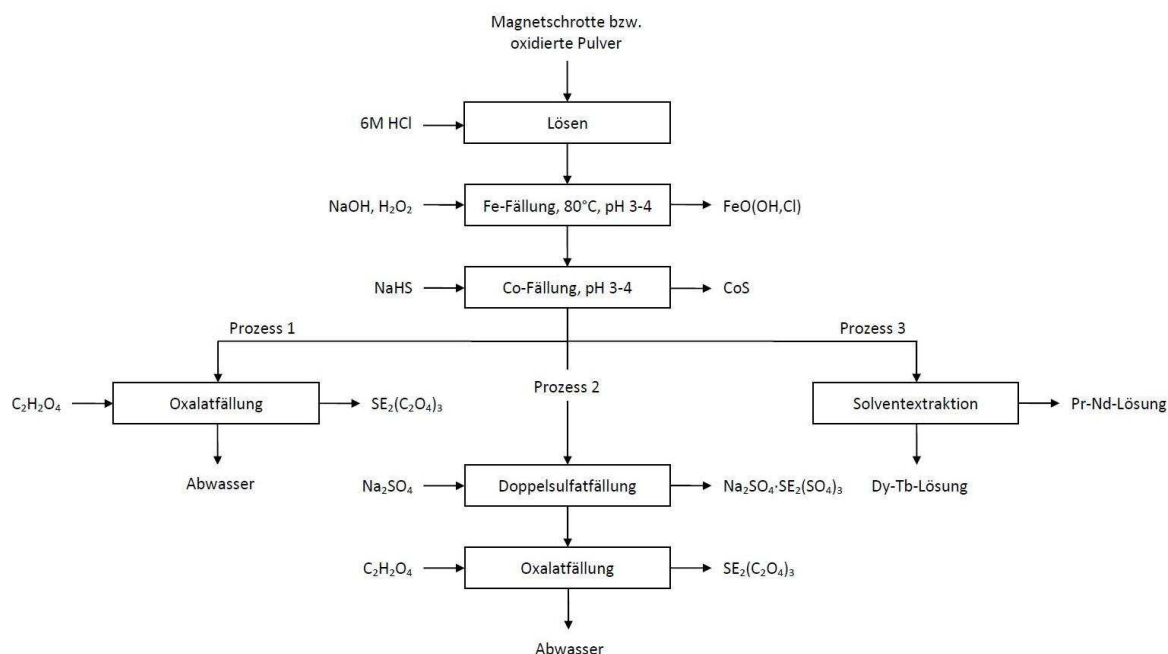


Abbildung 44: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der entwickelten hydrometallurgischen Recyclingprozesse für NdFeB-Magnete. Die Oxalate lassen sich durch Glühen bei 900 °C in die Oxide umwandeln, die Doppelsulfate mit heißer, konzentrierter Natronlauge in die Hydroxide.

4.1 Laugung

Für die Auflösung der Magnete bzw. des oxidierten Magnetpulvers wurden Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure in Erwägung gezogen. Da die Seltenen Erden und Eisen nicht amphoter sind [5], sind alkalische Ansätze ungeeignet. Auch Komplexlaugungen, z. B. eine selektive Laugung des Cobalts als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, wurden zwar kurz angetestet aber nicht weiterverfolgt, da selektive Laugungen aufgrund der Einbindung der Elemente in die Legierung zumindest nicht ohne Oxidation der kompletten Legierung möglich sind.

Vorversuche haben gezeigt, dass ein Auflösen der (oxidierten) Magnetlegierung in allen drei Säuren prinzipiell möglich ist. Das Auflösen findet unter starker Wasserstoffentwicklung statt und ist stark exotherm. Nach den Vorversuchen erfolgte eine nähere Untersuchung des AuflöSENS der (oxidierten) Magnetlegierung mit Salzsäure und Schwefelsäure. Salpetersäure wurde aus wirtschaftlichen Gründen ausgeschlossen, da kein Bedarf an einer oxidierenden Säure besteht. Des Weiteren ist es für die sich anschließende Fällung des Eisens als Akaganeit notwendig, dass das Eisen als Fe^{2+} vorliegt (vgl. 2.3.1).

4.1.1 Laborversuche mit Salzsäure an oxidiertem Magnetpulver

Während der Vorversuche konnte ein über 95 %iges Ausbringen aller Elemente in Lösung mit 3 M und 6 M HCl bei einer Feststoffkonzentration von 100 g/L erzielt werden. Das Ziel der weiterführenden Versuche mit Salzsäure war die Bestimmung der optimalen Feststoff- und Säurekonzentration in Hinblick auf eine maximale Ausnutzung der eingesetzten Säure.

Hierzu wurden drei Versuchsreihen mit Salzsäurekonzentrationen von 6 M, 9 M und 12 M sowie verschiedenen Feststoffkonzentrationen an oxidiertem Magnetmaterial bei einer Laugetemperatur von mindestens 80 °C für 60 Minuten durchgeführt. Aufgrund der stark exothermen Reaktion wurde die eingestellte Temperatur von 80 °C zu Beginn manchmal leicht überschritten.

In Abbildung 45, Abbildung 46 und Abbildung 47 ist das Ausbringen der Elemente in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei den unterschiedlichen Säurekonzentrationen dargestellt. In allen Versuchsreihen konnte ein hohes Ausbringen aller Elemente zwischen 90 und 100 % bis zu einem Verhältnis von 30 Mol HCl/kg oxidiertem Magnetmaterial erreicht werden. Sinkt das Verhältnis weiter, bricht das Ausbringen stark ein, da die Säure verbraucht ist. Bei der Verwendung von 9 und 12 M HCl kam es ab einer Feststoffkonzentration von 300 g/L bzw. 250 g/L zur Bildung eines blassgrünen Salzes. Eine PXRD-Analyse ergab, dass es sich hierbei um Eisen(II)chlorid handelt. Die Löslichkeit der Eisen(II)chloride ist sowohl von der Temperatur als auch von der Salzsäurekonzentration abhängig (Abbildung 48). Allerdings hat die Salzsäurekonzentration einen höheren Einfluss auf die Löslichkeit als die Temperatur, was sich mit den Beobachtungen während der Versuche deckt.

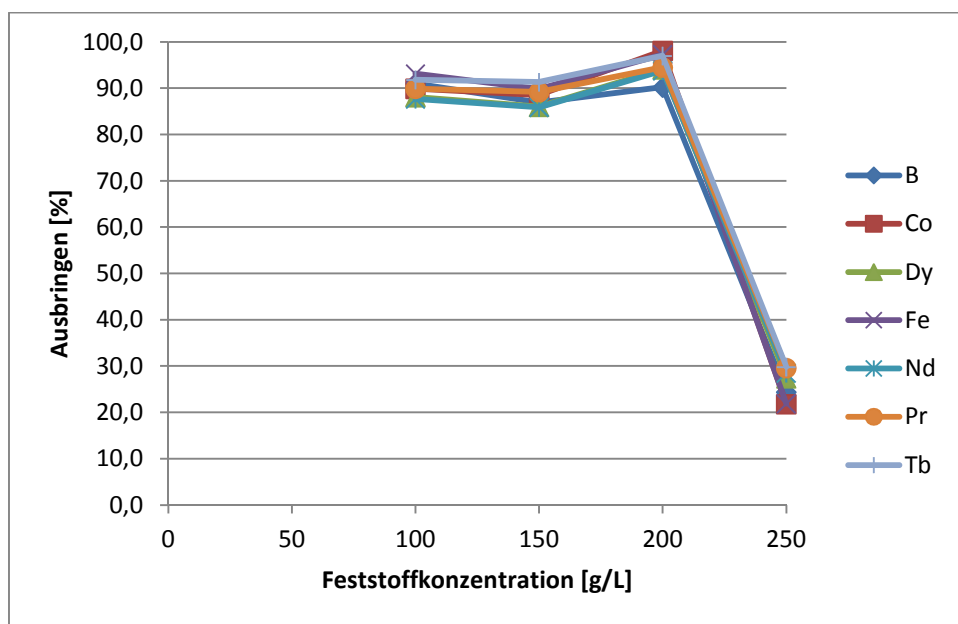


Abbildung 45: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 6 M HCl für 60 Minuten bei 80 °C

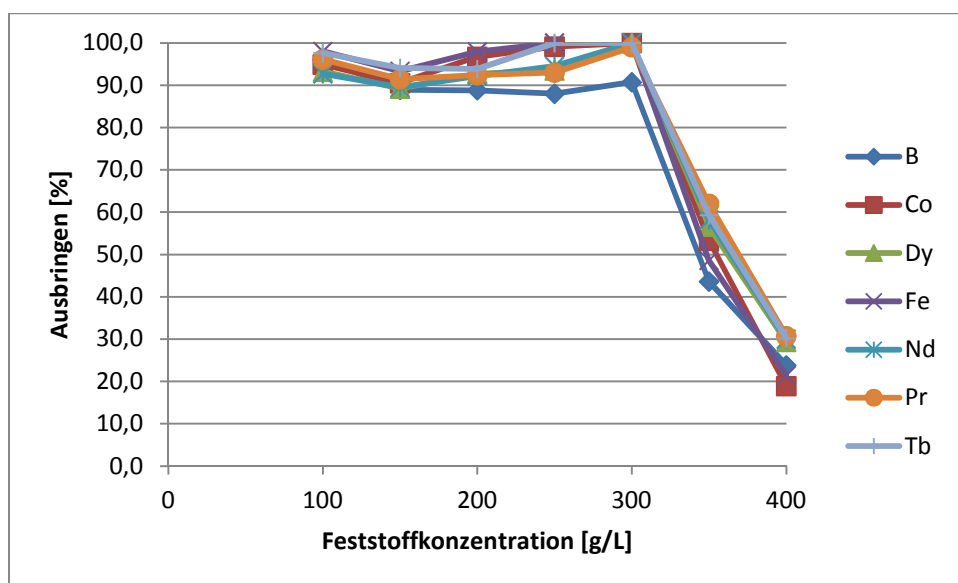


Abbildung 46: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 9 M HCl für 60 Minuten bei 80 °C

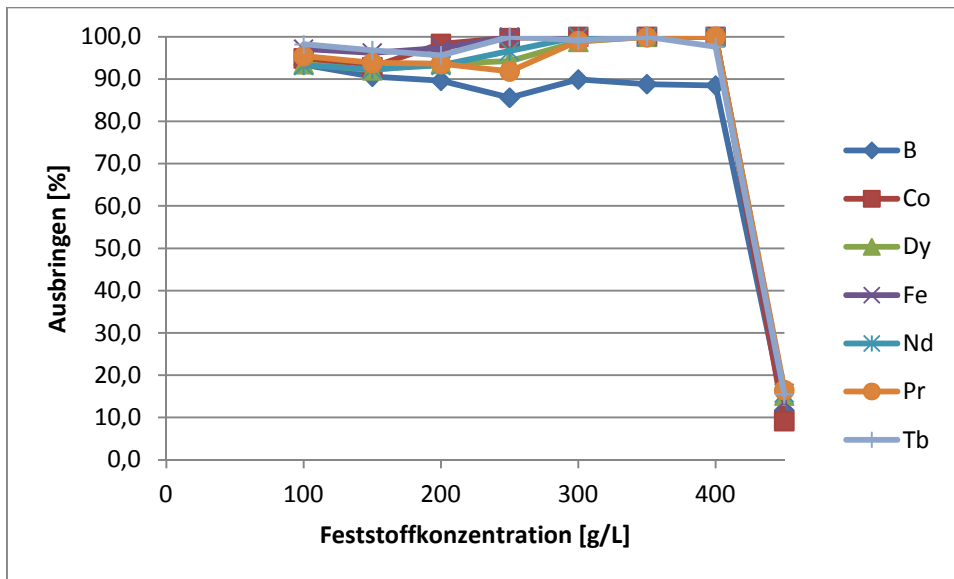


Abbildung 47: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 12 M HCl für 60 Minuten bei 80 °C

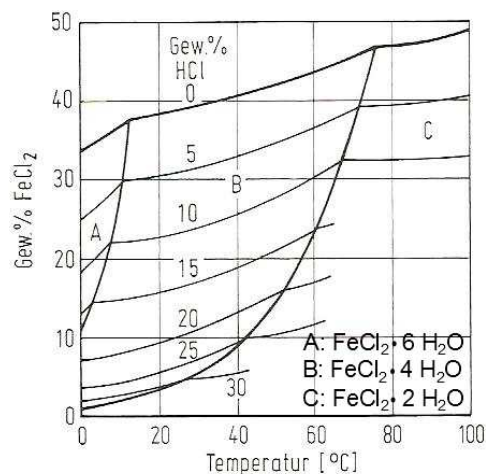


Abbildung 48: Löslichkeit von Eisen(II)chlorid in Abhängigkeit von Temperatur und Salzsäurekonzentration [49]

Nach der Laugung konnten die gebildeten Eisenchloride problemlos mit deionisiertem Wasser gelöst werden. Allerdings wurde in einigen Fällen eine drastische Verschlechterung der Filtration festgestellt. Die Ursache hierfür konnte nicht genau geklärt werden. Möglicherweise ist eine Gelbildung durch Kondensation von Boraten die Ursache.

Aufgrund der Tatsache, dass in allen Versuchsreihen ein nahezu vollständiges Auflösen des oxidierten Magnetmaterials bis zu einem Verhältnis von 30 Mol HCl/kg oxidiertem Magnetmaterial erreicht wurde und dass bei der nachträglichen Lösung von Eisen(II)chloriden immer wieder Filtrationsprobleme auftraten, wurde entschieden, für alle weiteren Versuche eine Feststoffkonzentration von 200 g/L oxidiertem Magnetmaterial, entsprechend ca. 180 g/L Magnetlegierung, und 6 M HCl zu benutzen.

4.1.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Laugung von oxidiertem Magnetpulver

Für die Bestimmung des Temperatureinflusses wurde das Ausbringen bei verschiedenen Laugetemperaturen (unbeheizt, 40 °C, 60 °C und 80 °C) mit 6 M HCl, einer Feststoffkonzentration von 200 g/L und einer Laugedauer von einer Stunde untersucht. Die Temperatur wurde in diesen Versuchen mit einem Kontaktthermometer mindestens auf dem eingestellten Wert gehalten, allerdings kam es aufgrund der nicht vorhandenen Kühlmöglichkeit bei den meisten Versuchen zu deutlichen Überhitzungen. Das Ausbringen in Abhängigkeit der Laugetemperatur ist in Abbildung 49 dargestellt.

Das Ausbringen aller Metalle lag bei diesen Versuchen bei über 90 %. Insgesamt ist ein leichter Aufwärtstrend mit steigender Temperatur im Ausbringen zu beobachten. Das höchste Ausbringen mit nahezu 100 % wurde bei 80 °C erreicht. Durch die stark exotherme Reaktion erhitzen sich allerdings anfänglich alle Laugelösungen auf bis zu 80 °C. Die Temperatur der unbeheizten Probe sank kontinuierlich aufgrund von Wärmeverlusten bis auf eine Endtemperatur von 32 °C ab.

Aufgrund der stark exothermen Reaktionen ist bei einer industriellen Umsetzung bei Verwendung eines Reaktors mit geringeren Wärmeverlusten im Vergleich zu unisolierten Bechergläsern davon auszugehen, dass die Laugung ohne externe Energiezufuhr durchführbar ist.

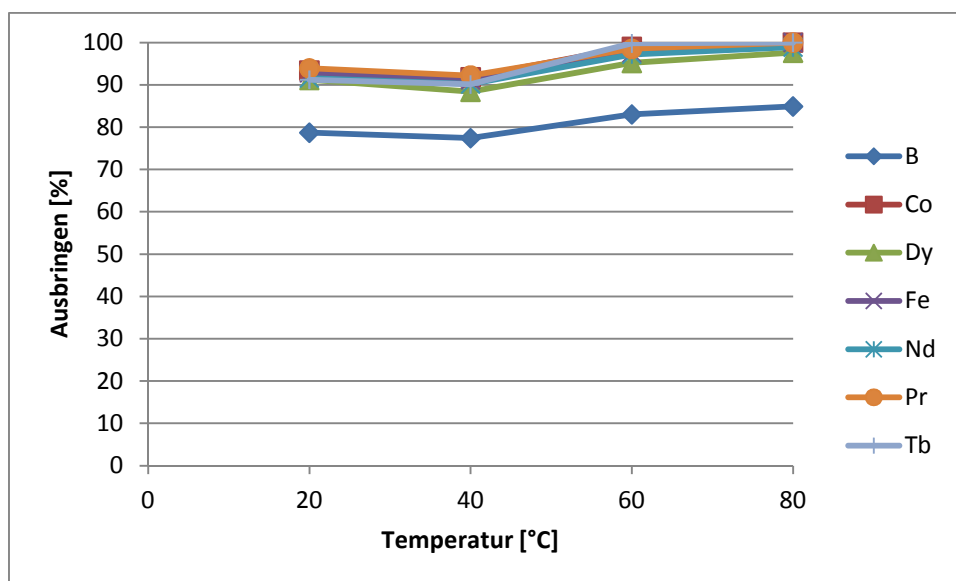


Abbildung 49: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feststoffkonzentration von 200 g/L und einer Laugedauer von 60 Minuten

4.1.1.2 Einfluss der Laugedauer auf die Laugung von oxidiertem Magnetpulver

Die notwendige Laugedauer wurde während einer Laugung mit 6 M HCl und einer Feststoffkonzentration von 200 g/L untersucht. Hierbei wurde über 60 Minuten alle 15 Minuten eine Probe entnommen und analysiert.

Im Rahmen der Versuchs- und Messgenauigkeiten nahezu konstante Werte über die Zeit zeigten, dass die Reaktion nach 15 Minuten weitestgehend abgeschlossen ist, was auch in etwa dem Zeitpunkt entspricht, an dem die sichtbare Wasserstoffentwicklung endet. Addiert man die ca. 10 – 15 Minuten dazu, die man benötigt, das Pulver ohne Übersäumen in die Säure zu geben, ergibt sich eine Gesamtreaktionszeit von etwa 30 Minuten.

4.1.2 Laborversuche mit Schwefelsäure an oxidiertem Magnetpulver

Das Ausbringen aller Elemente wurde in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration mit Schwefelsäurekonzentrationen von 10 und 15 % untersucht. Die Konzentrationen wurden gewählt, da sich in den Vorversuchen gezeigt hatte, dass sich bei Säurekonzentrationen unter 10 % schon bei einer Feststoffkonzentration von 100 g/L oxidiertem Magnetmaterial nur sehr geringe Ausbringen erreichen lassen und dass sich bei Säurekonzentrationen von 20 % bei einer Feststoffkonzentration von 100 g/L oxidiertem Magnetmaterial bereits schwer lösliche Sulfate bilden. In allen Versuchen wurde die Temperatur für 60 Minuten auf mindestens 80 °C gehalten. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt.

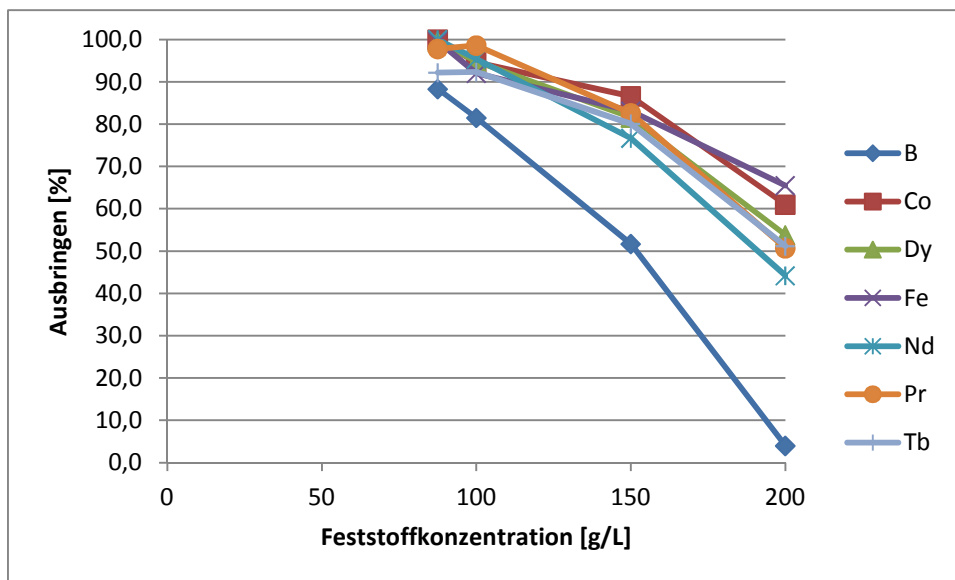


Abbildung 50: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 10 % H_2SO_4 für 60 Minuten bei 80 °C

Bei der Laugung mit 10 %iger Schwefelsäure (Abbildung 50) konnte bei einer Feststoffkonzentration von 87,5 g/L ein Ausbringen aller Elemente von über 95 % ohne Bildung schwerlöslicher Sulfate erreicht werden. Bei höheren Feststoffkonzentrationen sinkt das Ausbringen.

Bei der Laugung mit 15 %iger Schwefelsäure (Abbildung 51) trat bereits bei der geringsten untersuchten Feststoffkonzentration von 100 g/L ein Sulfatniederschlag auf, wodurch das Ausbringen relativ niedrig war. Mit steigender Feststoffkonzentration nahm der Niederschlag

zu und das Ausbringen ab. Die Laugung des Magnetmaterials mit verdünnter Schwefelsäure (10 %) ist folglich prinzipiell möglich, allerdings ist die maximal mögliche Feststoffkonzentration im Vergleich zu Salzsäure um gut 50 % niedriger.

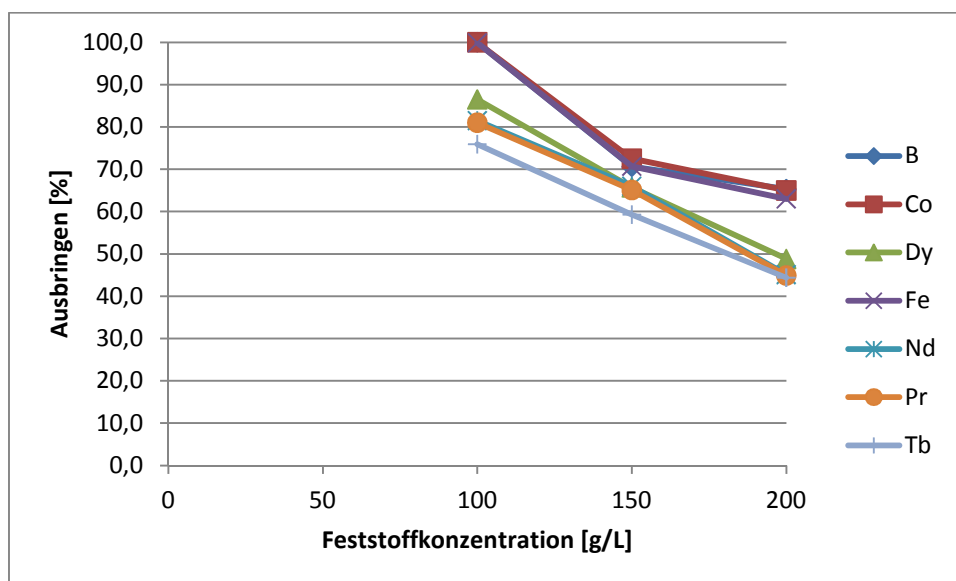


Abbildung 51: Ausbringen der Elemente der Magnetlegierung in Lösung in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration bei Laugung des oxidierten Magnetmaterials mit 15 % H_2SO_4 für 60 Minuten bei 80 °C

Neben der allgemein geringeren Löslichkeit von Sulfaten im Vergleich zu Chloriden und Nitraten ist auch die Temperaturabhängigkeit der Sulfatlöslichkeit für die Laugung der Magnete nachteilig. Während die Löslichkeit von Eisen(II)chlorid mit der Temperatur steigt, zeigt jene von Eisen(II)sulfat ein Maximum um 60 °C. Danach sinkt diese wieder (Abbildung 52 und Abbildung 53). Die Löslichkeit der Seltenerdsulfate verringert sich sogar kontinuierlich mit steigender Temperatur (Abbildung 52).

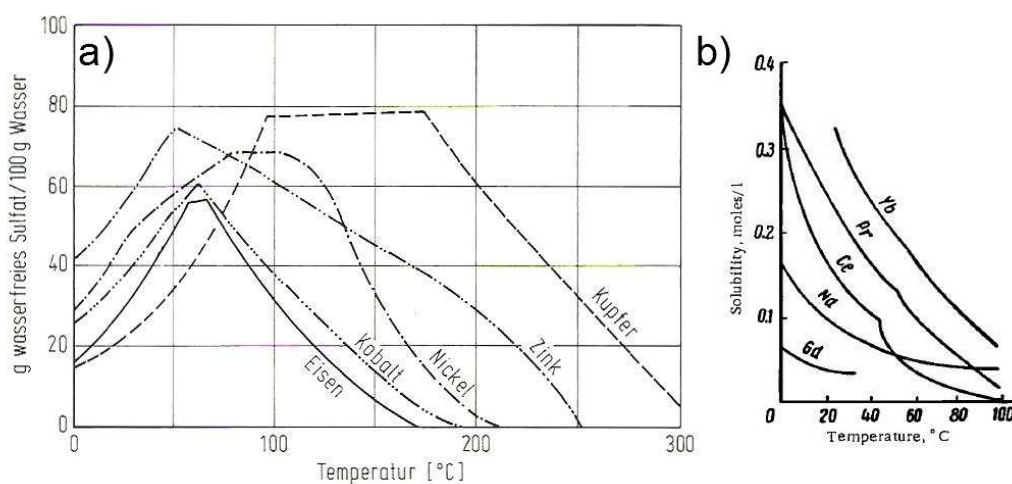


Abbildung 52: Löslichkeit einiger Metallsulfate (a) und Seltenerdsulfate (b) in Abhängigkeit der Temperatur [49][67]

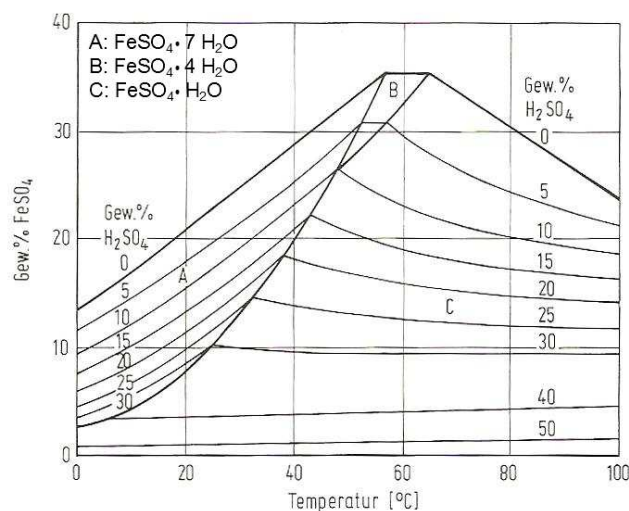


Abbildung 53: Löslichkeit von Eisen(II)sulfat in Abhängigkeit der Temperatur und Schwefelsäurekonzentration [49]

Ein weiterer Nachteil von Schwefelsäure ist, dass die Verwendung von Natronlauge zur pH-Einstellung aufgrund der Bildung säureunlöslicher Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate nicht möglich ist.

4.1.3 Fazit

Aus den Untersuchungen mit Salzsäure und Schwefelsäure hat sich eindeutig ergeben, dass Salzsäure aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Chloride und der möglichen Verwendung von Natronlauge zur pH-Anhebung in weiteren Prozessschritten die am besten geeignete Säure zur Auflösung der Magnetlegierung ist. Die Reaktion läuft unter erheblicher Wasserstoffbildung ab und ist stark exotherm. Die Temperaturabhängigkeit ist gering und bei Verwendung eines größeren Reaktors mit geringeren Wärmeverlusten im Vergleich zu einem unisolierten Becherglas ist die Reaktion wahrscheinlich ohne externe Wärmezufuhr durchführbar. Die Auflösung des pulverförmigen, oxidierten Magnetmaterials ist nach ca. 30 Minuten abgeschlossen.

4.1.4 Technikumsversuche

Zur Herstellung größerer Mengen Lösung für die Solventextraktion erfolgte die Durchführung aller Prozessschritte auch im Kleintechnikumsmaßstab. In den Technikumsversuchen wurden je 4,5 kg Magnete unzerkleinert in 25 L 6 M Salzsäure gelöst (entsprechend 180 g/L). Dazu wurden die Magnete auf einmal in die kalte Säure gegeben und die Temperatur mit Hilfe des Kühlmantels auf < 90 °C begrenzt. Ohne Kühlung ist die Reaktion aufgrund der hohen Wärmeentwicklung nicht beherrschbar. Aufgrund der hohen Wasserstoffbildung und der damit verbundenen Bildung von Salzsäureaerosolen erfordert das Auflösen ein geschlossenes, explosionsgeschütztes Reaktorsystem. Das Lösen der Magnete war in der Regel innerhalb von wenigen Stunden abgeschlossen. Zur Beschleunigung der Reaktion ist es daher insbesondere bei größeren Magneten sinnvoll, diese zumindest grob zu zerkleinern. Auch eine Aufmahlung der Magnete zu

einem Pulver wie in den Laborversuchen ist denkbar, hierbei muss allerdings bedacht werden, dass aufgrund des pyrophoren Charakters des Materials im feingemahlen Zustand die Mahlung unter Schutzgas erfolgen muss und dass dann auch noch eine gezielte Oxidation des Pulvers notwendig wird.

4.2 Reinigung der Lösung

Auch wenn eine selektive Fällung der Seltenen Erden aus der Laugelösung in Form von Oxalaten (Abbildung 54) bzw. Doppelsulfaten (Abbildung 55) möglich ist, lassen sich höhere Reinheiten der Seltenerdkonzentrate erzielen, wenn Eisen und Cobalt vor der Seltenerd-fällung entfernt werden, wodurch eine ungewollte Mitfällung der beiden Elemente durch Bildung von Eisen(II)- bzw. Cobalt(II)oxalat verhindert wird.

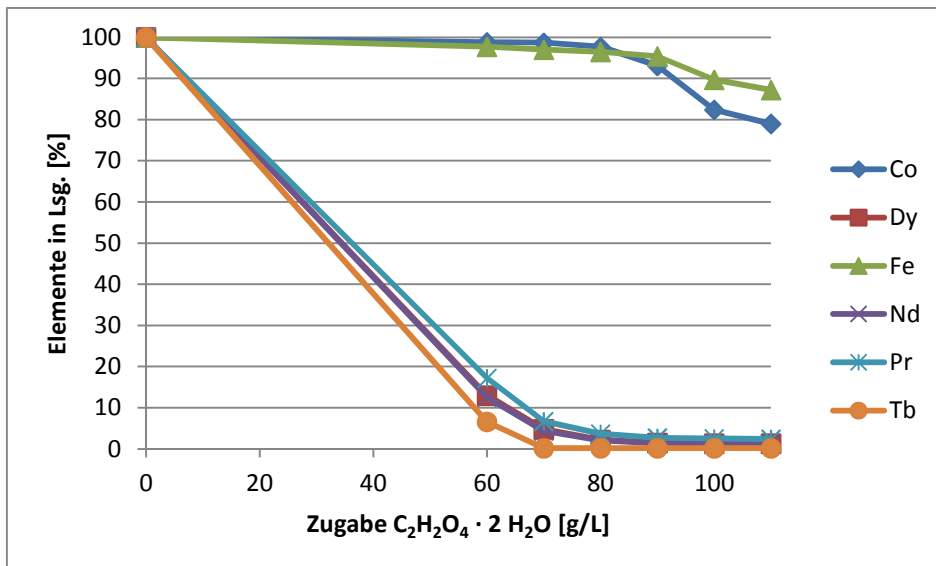


Abbildung 54: Fällverhalten der metallischen Elemente der Magnetlegierung bei Zugabe von Oxalsäure in salzsaure Laugelösung. Die Lösung wurde hergestellt, indem oxidiertes Magnetspulver bei einer Feststoffkonzentration von 175 g/L in 6 M HCl bei einer Temperatur von 80 °C für 60 Minuten gelaugt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Seltenen Erden bevorzugt vor Eisen und Cobalt ausfallen.

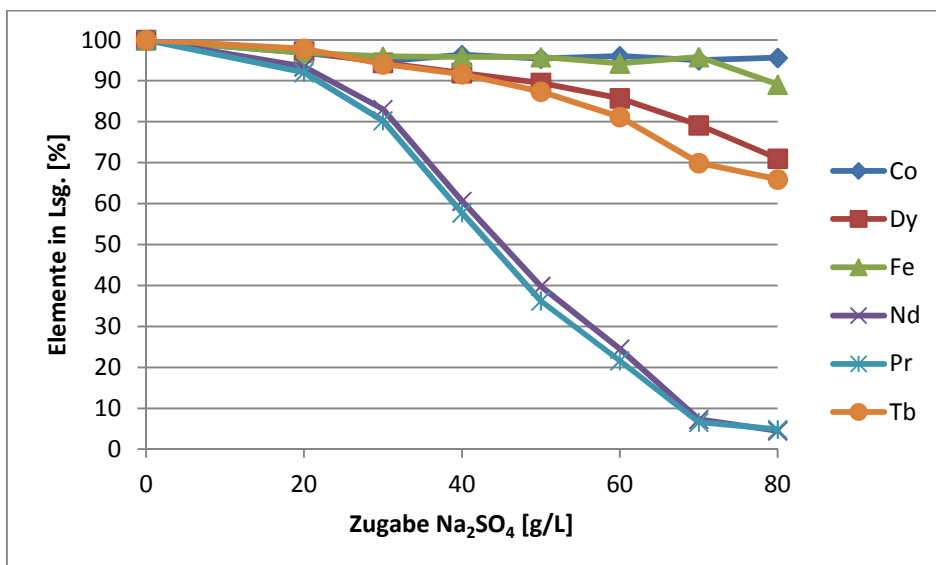


Abbildung 55: Fällverhalten der metallischen Elemente der Magnetlegierung bei Zugabe von Natriumsulfat in salzsaure Laugelösung. Die Lösung wurde hergestellt, indem oxidiertes Magnetspulver bei einer Feststoffkonzentration von 87,5 g/L in 3 M HCl bei einer Temperatur von 80 °C für 60 Minuten gelaugt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass die leichten Seltenen Erden bevorzugt vor den schweren ausfallen.

Auch für eine Trennung der Seltenen Erden mittels Solventextraktion ist eine Entfernung, insbesondere des Eisens, sinnvoll, da die meisten Extraktionsmittel eine hohe Affinität zu Eisen(III) aufweisen [44], dessen Bildung ansonsten im Prozess vollständig unterbunden werden müsste. Für die Fällung des Eisens wurde die Eisen(III)-oxidhydroxidfällung ausgewählt und untersucht, Cobalt wurde als Sulfid gefällt.

4.2.1 Fällung des Eisens als Eisen(III)-oxidhydroxid

Die Vorteile der Fällung des Eisens als Eisen(III)-oxidhydroxid liegen in der guten Filtrierbarkeit des Fällprodukts, den niedrigen erreichbaren Eisenrestkonzentrationen, den moderaten Reaktionsbedingungen sowie der eventuellen Verwertbarkeit des Fällprodukts in der Eisenmetallurgie. Das Hämatit-Verfahren wurde ausgeschlossen, da es sich aus wirtschaftlichen Gründen (Autoklav) bis auf eine Ausnahme (Akita Zinc, Japan) nie industriell durchgesetzt hat. Das Jarosit-Verfahren wurde nicht untersucht, weil zur Jarositfällung neben Sulfat ein Alkalimetallion benötigt wird, wodurch sich neben Jarosit auch Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate bilden würden. Im Folgenden werden zuerst die Laboruntersuchungen (Kap. 4.2.1.1) und anschließend die Erfahrungen aus den Technikumsversuchen (Kap. 4.2.1.2) beschrieben.

4.2.1.1 Laboruntersuchungen

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, wird die Fällung von Eisen als Eisen(III)-oxidhydroxid über eine langsame Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} gesteuert. Dies kann entweder mit Luft, Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid erfolgen. Aufgrund des hohen Eisengehaltes und der einfachen Dosierung fanden zuerst Experimente mit Wasserstoffperoxid statt, abschließend wurde auch die Oxidation mit Luft als Alternative untersucht.

Die Fällung erfolgte gemäß dem Phasendiagramm nach Babcan (Abbildung 23) bei einer Temperatur von 80 °C und in einem pH-Bereich zwischen 3 und 4. Der pH-Bereich wurde gewählt, um eine Mitfällung anderer Elemente, insbesondere der Seltenen Erden, zu verhindern. 30 %iges Wasserstoffperoxid wurde mittels Mikroliterpipette zur Oxidation des Eisens zugegeben. Zur Neutralisierung der bei der Reaktion frei werdenden Protonen wurde Natronlauge (32 %) verwendet.

In mehreren Versuchen mit verschiedenen chlorid- und sulfathaltigen Restlösungen erfolgte die Erprobung der Eisenfällung. Es wurde festgestellt, dass für ein gut filtrierbares Eisenprodukt eine möglichst langsame Fällung über 60 – 90 Minuten vorteilhaft ist. Des Weiteren zeigte sich, dass die Lösung heiß abfiltriert werden sollte, da sich die Filtrierbarkeit abgekühlter Lösungen deutlich verschlechtert. Der benötigte β -Faktor (stöchiometrische Faktor) für H_2O_2 lag zwischen 3 und 5. PXRD-Analysen (Abbildung 56 & Abbildung 57) der Fällprodukte zeigen, dass sich bei der

Eisenfällung aus chloridhaltigen Lösungen bevorzugt Akaganeit ($\beta\text{-FeO(OH,Cl)}$) und aus sulfathaltigen Lösungen bevorzugt Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) bildet.

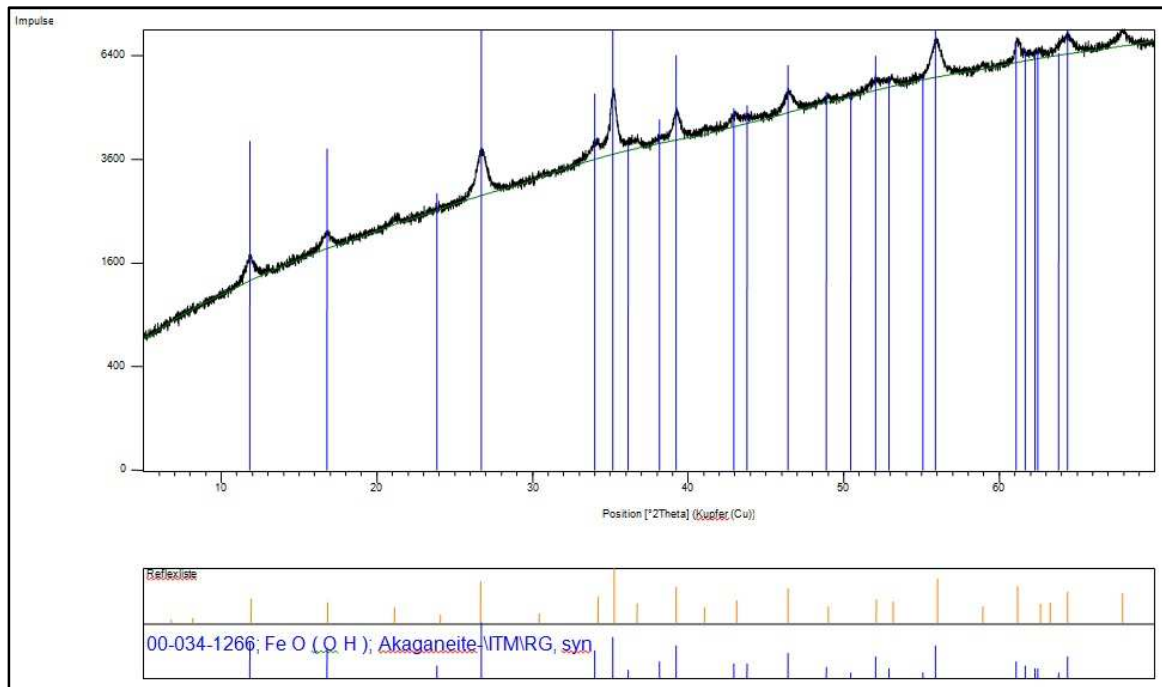


Abbildung 56: PXRD-Diagramm von Akaganeit, der aus chloridischer Lösung ausgefällt wurde

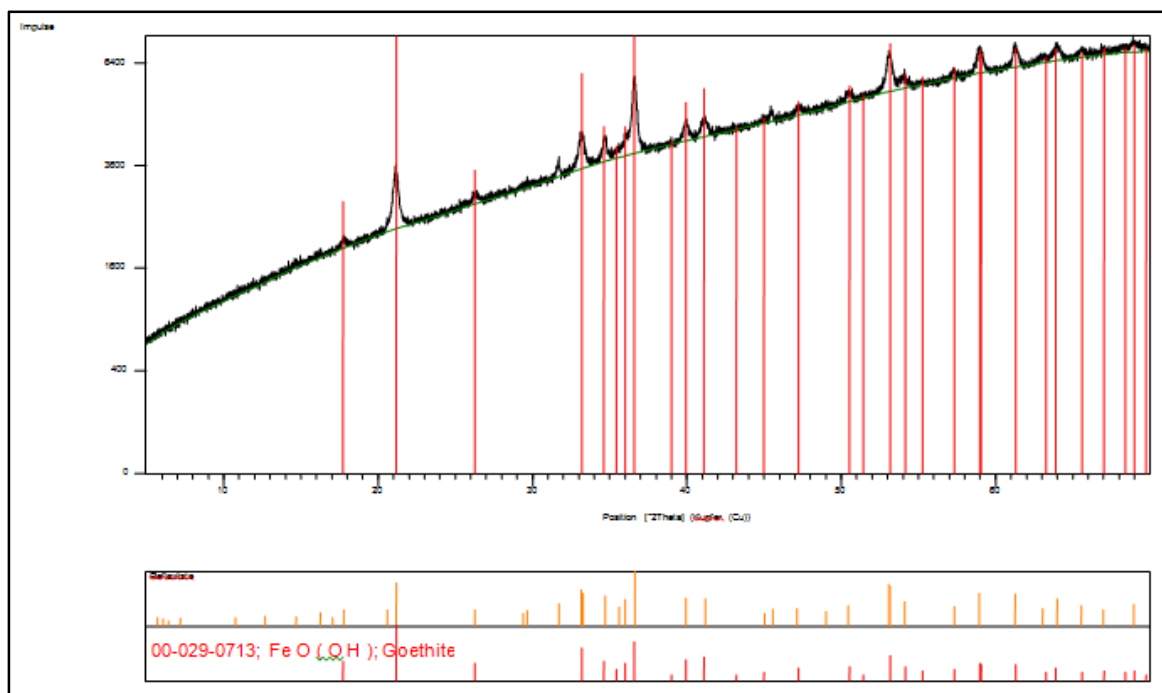


Abbildung 57: PXRD-Diagramm von Goethit, der aus sulfathaltiger Lösung ausgefällt wurde

Die Restgehalte an Eisen in den Lösungen waren im Allgemeinen sehr gering und lagen teilweise unter der Nachweisgrenze von 0,5 mg/L. Seltene Erden und Cobalt wurden nur in geringem Umfang (< 1 Gew.-%) in die Fällprodukte eingebunden.

Nach diesen positiven Vorversuchen wurde die Akaganeitfällung systematisch untersucht. Dazu wurden vier Mal 43,75 g oxidiertes Magnetmaterial in je 250 mL 6 M HCl bei einer Temperatur von 80 °C gelöst. Anschließend erfolgte eine Anhebung des pH-Wertes mit Natronlauge (32 %) auf 4 und eine unterschiedlich schnelle Oxidation des Eisens mit 30 %igem H₂O₂ (s. Tabelle 15). Während der Fällung wurde der pH-Wert zwischen 3 und 4 gehalten. Nach Abschluss der Reaktion, erkennbar am konstanten pH-Wert bei nochmaliger H₂O₂-Zugabe, wurde der pH-Wert, falls erforderlich, auf ca. 3,5 korrigiert, die Lösung noch zehn Minuten zur Einstellung des Gleichgewichts gerührt und dann mit Hilfe eines 125 mm Blaubandfilters (Porengröße < 2 µm) filtriert (Vakuumfiltration). Dabei fand eine Messung der Zeit von der Aufgabe auf die Nutsche bis zur ersten Rissbildung im Filterkuchen statt. Direkt nach der Filtration wurde darüber hinaus die Korngrößenverteilung jedes Fällprodukts mit einem Laserbeugungsspektrometer bestimmt und die Resteisengehalte im Filtrat mittels ICP-OES gemessen. Die Versuchsparameter und Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Versuchsparameter und Ergebnisse der Versuche zur Akaganeitfällung im Labormaßstab

Versuch	Zugabe H ₂ O ₂ /min	ΣH ₂ O ₂ [mL]	β- Faktor H ₂ O ₂	t _{Fällung} [min]	pH	Riss n.	x ₁₀ [µm]	x ₅₀ [µm]	x ₉₀ [µm]	c _{Fe} n. Fäll. [mg/L]
1	6 x 1mL	87	3,5	14,5	3,5	90 s	1,25	4,06	8,86	3,78
2	3 x 1mL	78	3,1	26	3,4	60 s	1,50	5,11	10,96	0,70
3	1,5 x 1 mL	69	2,8	46	3,5	48 s	2,26	5,58	10,36	0,96
4	1 x 1 mL	77	3,1	77	3,5	41 s	2,01	4,92	8,83	0,85

Aus Tabelle 15 ist ersichtlich, dass die Filtration bei allen Versuchen problemlos verlief und nie länger als 90 Sekunden bis zur ersten Rissbildung gedauert hat. Mit Verlangsamung der Oxidation hat sich aber die Filtrationszeit ungefähr halbiert, wobei der Effekt zwischen Versuch 1 und 2 mit Abstand am stärksten ausgeprägt ist. Betrachtet man die Korngrößenverteilungen, fällt auf, dass sich die Fällprodukte kaum unterscheiden. Lediglich im x₁₀ und x₅₀ ist in den Versuchen 1 – 3 ein minimaler Anstieg mit Verlangsamung der Oxidation erkennbar, der aber die Unterschiede in der Filtrationsgeschwindigkeit nicht erklärt, insbesondere unter Berücksichtigung der Korngrößenverteilung von Versuch 4. Die Unterschiede können auch durch leicht unterschiedliche Rührgeschwindigkeiten zu Stande gekommen sein. Wahrscheinlicher ist, dass sich mit zunehmender Gesamtreaktionszeit andere Eisenfällprodukte, die vor der Fällung von Eisen(III)-oxidhydroxid schon bei der pH-Anhebung nach der Laugung auftreten und möglicherweise auf das Vorhandensein von Fe³⁺ zurückzuführen sind (ca. 5 % des Eisens im oxidierten Magnetmaterial liegen als Hämatit (Fe₂O₃) vor), sich mit zunehmender Reaktionszeit in

Akaganeit umwandeln und somit die Filtration nicht mehr behindern. Auch legen Untersuchungen [68] zur Fällung von Eisen(III)-oxidhydroxid nahe, dass sich amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei der Fällung als Zwischenprodukt bildet, das sich bei kurzen Reaktionszeiten aufgrund der langsamen Reaktionskinetik noch nicht vollständig in Eisen(III)-oxidhydroxid umgewandelt und somit die Filtration behindert haben könnte.

Betrachtet man die β -Faktoren für H_2O_2 , die bezogen auf den Gesamteisengehalt des Materials von ca. 62 % berechnet wurden, so fällt auf, dass der β -Faktor beim ersten Versuch 3,5 beträgt, während er bei den anderen Versuchen um 3 liegt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die erhöhte Temperatur in Versuch 1. Durch die schnelle exotherme Reaktion betrug die Temperatur der Lösung ca. 90 °C, während die Temperatur der Lösung bei den anderen Versuchen bei 80 °C lag. Aufgrund der erhöhten Temperatur könnte sich das H_2O_2 stärker bei der Zugabe zersetzt haben. Insgesamt betrachtet sind aber alle β -Faktoren überraschend hoch, da Agatzini et al. [46] in ihren Versuchen zur Goethitfällung unter ähnlichen Versuchsbedingungen aus $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Co}(\text{II})$ - $\text{Ni}(\text{II})$ -Sulfat-Lösungen mit β -Faktoren von knapp über 1 ausgekommen sind. Vermutlich haben sie weniger stark konzentriertes H_2O_2 unter die Flüssigkeitsoberfläche in ihren Reaktor gepumpt, was aber aus der Versuchsbeschreibung nicht ganz klar wird. Durch ein Einbringen des H_2O_2 unter die Oberfläche konnte in den Technikumsversuchen der H_2O_2 -Verbrauch auch bei diesem Verfahren deutlich gesenkt werden (vgl. Kap. 4.2.1.2).

Nachfolgende Tabelle 16 zeigt abschließend eine typische Zusammensetzung des Akaganeits nach Trocknung bei 105 °C. Es ist zu sehen, dass Seltene Erden und Cobalt im gewählten pH-Bereich nicht in nennenswertem Umfang chemisch in den Akaganeit eingebunden werden. Wurde der Filterkuchen, wie im dargestellten Beispiel mit Wasser nachgespült, ließen sich die Verluste an Seltenerdelementen auf < 5 % reduzieren. Jedoch weist der Akaganeit so hohe Chloridgehalte auf, dass eine Verwendung in der Eisenindustrie unmöglich ist.

Tabelle 16: Typische Zusammensetzung des Akaganeits nach Trocknung bei 105 °C

B [%]	Cl [%]	Co [%]	Dy [%]	Fe [%]	Nd [%]	Pr [%]	Tb [%]
0,13	6,26	0,12	0,05	55,2	0,33	0,04	0,02

Alternativ zur Oxidation des zweiwertigen Eisens mit Wasserstoffperoxid erfolgte auch eine Untersuchung der Oxidation mit Luft. Durchgeführt wurde der Versuch mit einer Laugelösung aus einem Vorversuch zum Temperatureinfluss. Tabelle 17 zeigt die Ausgangslösung vor der Fällung. Für die Fällung wurde die Lösung zuerst auf 80 °C erhitzt und dann der pH-Wert der Lösung mit Natronlauge (32 %) auf 4 angehoben. Die Injektion der Luft in die gerührte Lösung

erfolgte über ein Glasröhrchen. Während des Versuchs wurde der pH-Wert mit Natronlauge zwischen 3 und 4 gehalten.

Tabelle 17: Lösung vor Akaganeitfällung mit Luft

B	Co	Dy	Fe	Nd	Pr	Tb
[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
790,57	928,1	4613,7	54109,1	20390,4	715,0	103,7

Es zeigte sich, dass die Fällung mit Luft prinzipiell möglich ist, aber im Vergleich zur Fällung mit Wasserstoffperoxid sehr langsam verläuft. Der pH-Wert musste bei dem Versuch mit Luft nur ca. einmal pro Stunde korrigiert werden, während bei den Versuchen mit H_2O_2 nach fast jeder Zugabe eine Korrektur notwendig war. Nach 3,5 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, die Lösung filtriert und auf Eisen analysiert. Das Eisen(III)-oxidhydroxid ließ sich ohne Probleme über eine Nutsche filtrieren. Der Eisengehalt der Lösung betrug 63,45 g/L und lag damit über der Ausgangskonzentration, was auf die Einengung der Lösung durch Verdunstung zurückzuführen ist. Somit lässt sich abschließend sagen, dass die Oxidation mit Luft prinzipiell möglich, aber bei den hohen Eisengehalten der Lösungen aufgrund der zu langsamen Reaktionskinetik nicht praktikabel ist.

4.2.1.2 Technikumsversuche

Die Akaganeitfällung fand für die Herstellung größerer Mengen Lösung für die Versuche auf der Mixer-Settler-Anlage auch ca. 20 Mal im kleinen Technikumsmaßstab statt (Abbildung 58 und Abbildung 59). In jedem Ansatz wurden zwischen 25 und 30 L Lauge in einem isolierten 50 L Glasreaktor mit Temperiermantel behandelt, der über ein Temperierbad geheizt bzw. gekühlt wurde. Die Zugabe des Wasserstoffperoxids erfolgte kontinuierlich mit einer Membrankolbenpumpe, die der Natronlauge (50 %) per Hand.

Die Technikumsversuche haben die Ergebnisse der Laborversuche im Wesentlichen bestätigt. Die Akaganeitsuspension ließ sich problemlos mittels Nutschen filtrieren, solange die Reaktion exakt im Stabilitätsbereich gehalten wurde. Kleinere kurzzeitige Abweichungen wie ein pH-Wert von unter 3 wirken sich unmittelbar auf die Filtrationsgeschwindigkeit aus, weswegen eine gute Prozesskontrolle sehr wichtig ist. Wie in den Laborversuchen wurde auch in diesen Versuchen die Filtration mit sinkender Temperatur etwas langsamer. Die Eisenrestkonzentration im Filtrat ließ sich zuverlässig auf < 5 mg/L reduzieren und lag häufig unter 1 mg/L. Der Verbrauch an Natronlauge (50 %) lag mit 1,4 m³ pro Tonne Magnete in derselben Größenordnung wie in den Laborversuchen, allerdings konnte der H_2O_2 -Verbrauch (30 %) deutlich auf 1,36 m³ pro Tonne Magnete reduziert werden, indem das H_2O_2 unter die Flüssigkeitsoberfläche in den Reaktor



Abbildung 58: Versuchsanordnung der Technikumsanlage zur Akaganeitfällung (rechter Reaktor)



Abbildung 59: Blick in den Reaktor während der Akaganeitfällung

eingbracht wurde (entspricht ca. einem β -Faktor von 1,3). Wird das H_2O_2 auf die Oberfläche gegeben, liegt der Verbrauch wie in den Laborversuchen bei ca. $3,1 \text{ m}^3/\text{t}$ Magnete (entspricht ca. einem β -Faktor von 3). Dies erklärt sich dadurch, dass ein nicht unerheblicher Teil des H_2O_2 beim Auftreffen auf die Oberfläche durch die stark exotherme Oxidationsreaktion sowie die ohnehin schon heiße Suspension sofort verdampft. Aufgrund der exothermen Reaktionen war ein Heizen des Reaktors nicht notwendig. Stattdessen musste der gut isolierte Reaktor meistens mit offenem Deckel betrieben werden, um ein Überhitzen zu vermeiden. Pro Tonne Magnete entstehen ca. $1,15 \text{ t}$ Akaganeit (TS).

4.2.1.3 Fazit

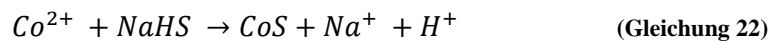
Die Fällung als Akaganeit hat sich als technisch sehr gute Lösung erwiesen, das Eisen ausgehend von einer Konzentration von ca. 120 g/L in einem Schritt nahezu vollständig aus der Lösung zu entfernen, ohne dabei Cobalt und Seltene Erden einzubinden. Aufgrund der stark exothermen Reaktionen ist eine externe Wärmezufuhr bei Verwendung eines gut isolierten Reaktors nicht notwendig. Nachteilig ist, dass der Akaganeit aufgrund des hohen Chloridgehaltes nach jetzigem Kenntnisstand deponiert werden muss sowie der relativ hohe Chemikalienverbrauch. Eine Möglichkeit, den Akaganeit zukünftig zu verwerten, könnte aber darin bestehen, durch thermische Zersetzung des Akaganeits in eine Fe_2O_3 -Modifikation ein verwertbares Eisenprodukt und

Salzsäure zu produzieren. Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von synthetischem Akaganeit von Paterson et al. [69] haben beispielsweise gezeigt, dass sich Akaganeit beim Erhitzen in Stickstoffatmosphäre in Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) unter Freisetzung von HCl umwandelt. Bei einer Temperatur von 735 °C wurden dabei im Hämatit Fe/Cl Molverhältnisse von > 250 erreicht, sodass der entstehende Hämatit möglicherweise die Grenzwerte der Eisenindustrie einhält.

4.2.2 Cobaltfällung

Die Cobaltfällung wurde mit Natriumhydrogensulfid oder Natriumsulfid als Fällmittel ausgeführt, da die Seltenen Erden keine Sulfide unter den gewählten Bedingungen bilden. Eine selektive Fällung des Cobalts als Hydroxid ist nicht möglich, da sich der Fällbereich der Seltenerdhydroxide mit dem von Cobalhydroxid überschneidet (vgl. Kap. 2.3.2).

Wie die Akaganeitfällung wurde auch die des Cobalts in einem pH-Bereich um 4 gemäß nachfolgender Gleichung 22 ausgeführt, um Verluste an Seltenen Erden zu vermeiden:



Da bei einem pH-Wert um 4 das Sulfid fast ausschließlich als Schwefelwasserstoff in der Lösung vorliegt (vgl. Abbildung 60), kommt es während der Fällung zu Schwefelwasserstoffemissionen. Bei Verwendung von Natriumsulfid anstelle von Natriumhydrogensulfid führt die Schwefelwasserstoffbildung zu einem so starken pH-Anstieg, dass der pH-Wert mit Salzsäure während der Fällung korrigiert werden muss, weswegen die Verwendung von Natriumhydrogensulfid vorzuziehen ist.

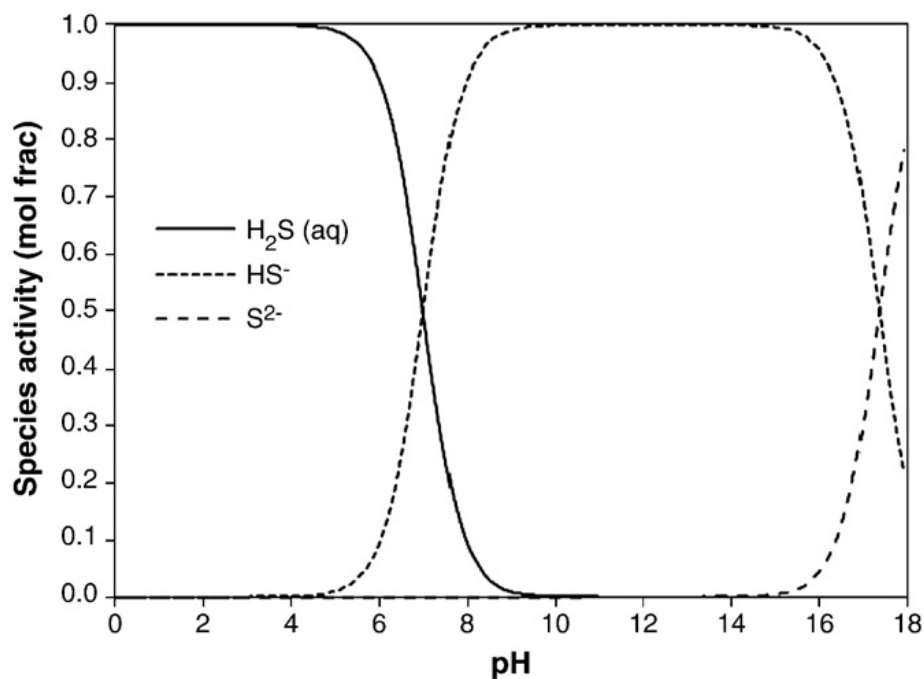


Abbildung 60: Verteilung von H₂S, HS⁻ und S²⁻ in Abhängigkeit des pH-Wertes [51]

Die Fällung wurde bei Raumtemperatur mit einem β -Faktor von 1,5 ausgeführt, da Untersuchungen (Abbildung 61) gezeigt haben, dass ab diesem β -Faktor die Cobaltrestkonzentration zuverlässig unter 5 mg/L liegt. Das Fällprodukt ist einfach zu filtrieren und bei der Übertragung der Fällung aus dem Labor- in den Technikumsmaßstab sind keine Besonderheiten aufgetreten.

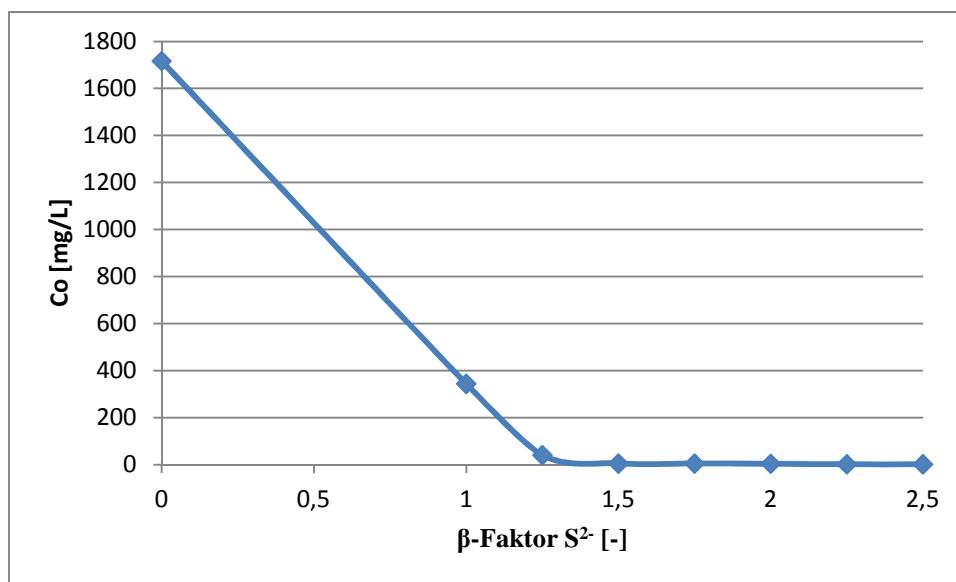


Abbildung 61: Cobaltrestkonzentration in Abhängigkeit der Zugabe von $Na_2S \cdot 9 H_2O$ bei pH 4

Eine typische Zusammensetzung des Cobaltsulfids ist in Tabelle 18 gegeben. Das Gesamtausbringen an Cobalt in das Cobaltsulfid liegt bei ca. 90 %. Bei einem typischen Cobaltgehalt von 2 % in Magneten aus Elektromotoren für E-Fahrzeuge entstehen damit pro Tonne Magnete ca. 44 kg des Cobaltsulfids. Der Verbrauch an Natriumhydrogensulfid beträgt etwa 28,5 kg/t Magnete. Die Verluste an Seltenerdelementen liegen trotz der im Vergleich zum Akaganeit höheren Konzentrationen unter 1 %, da die anfallende Masse deutlich kleiner ist.

Tabelle 18: Typische Zusammensetzung des Cobaltsulfids nach Trocknung bei 105 °C

B [ppm]	Co [ppm]	Dy [ppm]	Fe [ppm]	Nd [ppm]	Pr [ppm]	Tb [ppm]
620	413609	5354	1346	24372	962	105

Da die Cobaltmetallurgie überwiegend auf sulfidischen Erzen beruht [70], ist das Fällprodukt problemlos metallurgisch verwertbar.

4.3 Seltenerdfällungen

4.3.1 Oxalatfällung

Im ersten Prozess werden alle Seltenerdelemente gemeinsam durch eine Zugabe von Oxalationen aus der Lösung gefällt. Als Fällmittel wurden Oxalsäure-Dihydrat (Abbildung 62) und Natriumoxalat (Abbildung 63) untersucht.

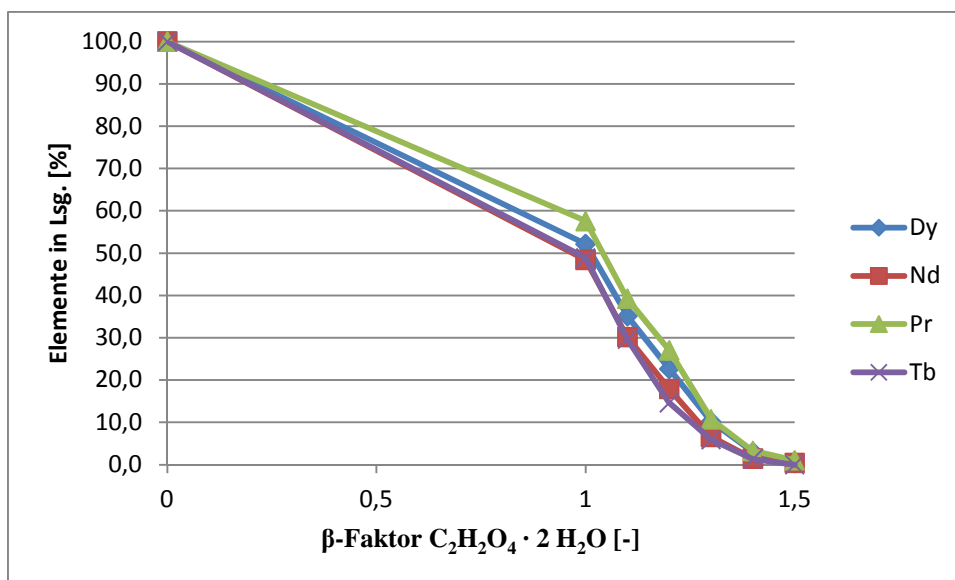


Abbildung 62: Fällverhalten der Seltenen Erden in Abhängigkeit des β -Faktors für Oxalsäure-Dihydrat ausgehend von einer Gesamtseltenerdkonzentration von 33,3 g/L

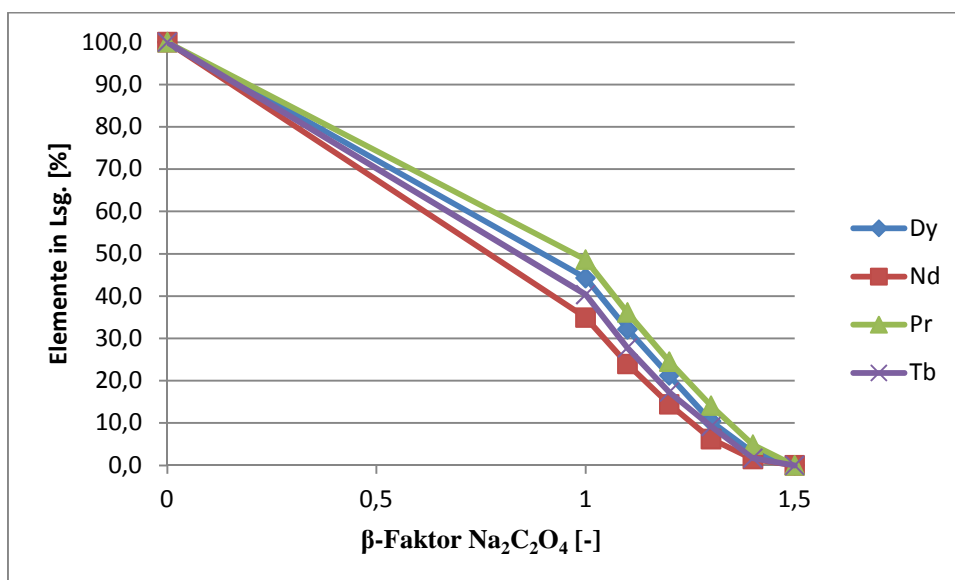


Abbildung 63: Fällverhalten der Seltenen Erden in Abhängigkeit des β -Faktors für Natriumoxalat ausgehend von einer Gesamtseltenerdkonzentration von 33,3 g/L bei pH 4

Abbildung 62 und Abbildung 63 zeigen das Fällverhalten der Seltenerdelemente in Abhängigkeit der Zugabe der entsprechenden Fällmittel ausgehend von einer Gesamtseltenerdkonzentration von 33,3 g/L. Es ist zu erkennen, dass sich beide Fällungen ähnlich verhalten, die Fällung mit

Natriumoxalat aber insgesamt etwas günstiger verläuft. Dies zeigt sich auch an den erreichten Seltenerdrestkonzentrationen (Tabelle 19). Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen pH-Werten, die sich durch Zugabe des jeweiligen Fällmittels einstellen. Während sich bei der Fällung mit Natriumoxalat der pH-Wert kaum ändert, sinkt der pH-Wert bei der Fällung mit Oxalsäure-Dihydrat durch die frei werdenden Protonen auf Werte deutlich unter 0, wodurch die Dissoziation der Oxalsäure und damit die Fällung behindert wird (vgl. Gleichung 13). Da allerdings in beiden Fällungen für eine fast vollständige Fällung ein stöchiometrischer Faktor von 1,5 notwendig ist, hängt die Auswahl des Fällmittels letztlich von den Gesamtkosten für Fällmittel und Abwasserbehandlung sowie Einleitbedingungen (z. B. genehmigte Salzfrachten) ab.

Tabelle 19: Erzielte Seltenerdrestkonzentrationen

Fällmittel	pH	Restkonzentration [mg/L]			
		Dy	Nd	Pr	Tb
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	< 0	55,21	109,62	5,31	< 0,5
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	4	< 2	< 5	< 2	< 0,5

Nach Filtration und Waschen lassen sich die Oxalate gemäß Gleichung 15 durch Glühen bei 900 °C in ein Oxid umwandeln. Tabelle 20 zeigt eine typische Zusammensetzung eines solchen Mischoxides, das durch Fällung mit Oxalsäure-Dihydrat erzeugt wurde.

Tabelle 20: Typische Zusammensetzungen der Seltenerdkonzentrate gewonnen durch Oxalatfällung bzw. fraktionierte Fällung. Alle Konzentrate sind durch Glühen bei 900 °C für eine bessere Vergleichbarkeit in die Oxide überführt worden. Die Oxide wurden als Dy₂O₃, Nd₂O₃, Pr₂O₃, Tb₂O₃, Al₂O₃, B₂O₃, CaO, CoO, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, MnO, Na₂O und PbO berechnet.

	Oxalatfällung		Fraktionierte Fällung			
			LSEO-Konzentrat		SSEO-Konzentrat	
	Elemente	Oxide	Elemente	Oxide	Elemente	Oxide
Dy [%]	14,79	16,97	3,35	3,85	51,21	58,77
Nd [%]	67,38	78,59	77,03	89,84	32,62	38,04
Pr [%]	2,40	2,81	2,78	3,26	0,84	0,99
Tb [%]	0,35	0,41	0,12	0,14	0,99	1,14
ΣSEE/SEO [%]	84,92	98,78	83,29	97,09	85,66	98,94
ΣLSEE [%]	69,78	81,40	79,81	93,10	33,46	39,03
ΣSSEE [%]	15,14	17,38	3,48	3,99	52,20	59,91
LSEE/SSEE	4,6	-	22,9	-	0,6	-
Al [ppm]	< 2000	< 3778	2020	3817	< 2000	< 3778
B [ppm]	< 250	< 804	< 250	< 804	< 250	< 804
Ca [ppm]	< 500	< 699	< 500	< 699	< 500	< 699
Co [ppm]	< 100	< 127	< 100	< 127	< 100	< 127
Cr [ppm]	< 250	< 365	< 250	< 365	< 250	< 365
Cu [ppm]	< 25	< 31	41	51	50	63
Fe [ppm]	491	702	433	619	572	817
Mn [ppm]	< 250	< 322	< 250	< 322	< 250	< 322
Na [ppm]	978	1318	8566	11547	1096	1478
Pb [ppm]	< 25	< 27	< 25	< 27	< 25	< 27
ΣVerunreinigungen [ppm]	1469	2020	11060	16034	1718	2358
Total [%]	85,07	98,98	84,39	98,69	85,83	99,17

4.3.2 Fraktionierte Fällung

Im zweiten Prozess werden die Seltenerdelemente durch die in Kapitel 2.3.3 beschriebene fraktionierte Fällung grob in leichte und schwere Seltenerdelemente getrennt. Dazu wird dem Filtrat der Cobaltfällung in einem ersten Schritt Natriumsulfat ($\beta = 1,3$ bezogen auf den Gesamtgehalt an Seltenerdelementen) zugegeben (vgl. Abbildung 64).

Nach Filtration und Waschen werden die Doppelsulfate mit heißer, konzentrierter Natronlauge in Hydroxide gemäß Gleichung 17 umgewandelt. Die im Filtrat verbliebenen Seltenerdelemente werden wie oben beschrieben als Oxalate gefällt und durch Glühen in die Oxide überführt. Typische Zusammensetzungen der beiden Konzentrate sind ebenfalls in Tabelle 20 gegeben. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Konzentrate wurden auch die Hydroxide durch Glühen in Oxide überführt.

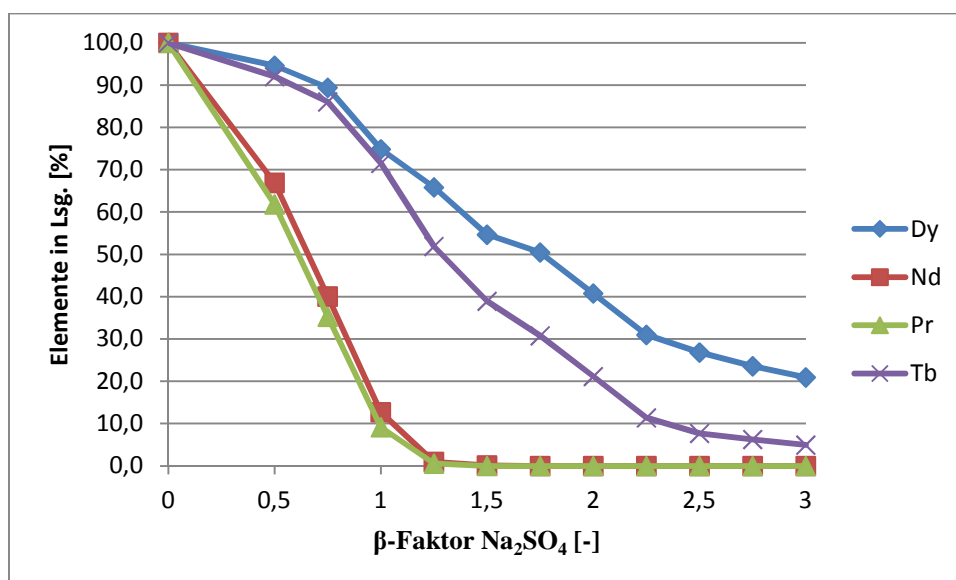


Abbildung 64: Fällverhalten der Seltenen Erden in Abhängigkeit des β -Faktors für Natriumsulfat ausgehend von einer Gesamtseltenerdkonzentration von 33,3 g/L bei pH 4

4.3.3 Fazit Verfahren 1 & 2

Die entwickelten Prozesse stellen relativ einfache Wege dar, gemischte bzw. vorgetrennte Seltenerdkonzentrate guter Qualität bei Seltenerdgesamtausbeuten zwischen 90 und 95 % zu erzeugen. Auch wenn mittels Fällungen keine vollständige Trennung in leichte und schwere Seltenerdelemente gelingt, kann mit Verfahren 2 doch eine deutliche Vortrennung erreicht werden, gut erkennbar am Verhältnis von leichten zu schweren Seltenerdelementen (vgl. Tabelle 20). Der praktische Nutzen dieser Vortrennung ist allerdings als gering zu bewerten, da die Trennung unvollständig ist und eine vollständige Separation der Elemente mittels Solventextraktion aufgrund der Notwendigkeit von zwei Solventextraktionsprozessen für eine Trennung in leichte und schwere Seltenerdelemente aufwändiger wird. Neben den

Seltenerdelementen wird auch Cobalt in Form eines metallurgisch verwertbaren Konzentrates zurückgewonnen. Der Akaganeit muss nach derzeitigem Kenntnisstand deponiert werden.

Jedoch ist derzeit auch der praktische Nutzen von Verfahren 1 gering, da die momentan betriebenen Anlagen zur Reduktion von Seltenerdelementen nicht auf die Reduktion von Mischoxiden dieser Art eingestellt sind. Auch eine Einschleusung in vorhandene Separationsanlagen ist ohne Anpassung der komplexen Prozesse nicht möglich, da jede Solventextraktionsanlage auf ein bestimmtes Mengenverhältnis der Seltenen Erden untereinander eingestellt ist, das über die Zusammensetzung des Erzes vorgegeben ist. Daher wurde im Rahmen des MORE-Projektes auch untersucht, wie aufwändig eine Trennung der Elemente in leichte und schwere Seltenerdelemente mittels Solventextraktion ist (vgl. Kap. 4.4).

Da das System Neodym-Dysprosium keine Mischungslücke aufweist und lediglich der Schmelzpunkt mit zunehmendem Dysprosiumgehalt der Legierung steigt (vgl. Abbildung 65), ist eine gemeinsame Reduktion der Elemente aber wahrscheinlich möglich und könnte zukünftig bei ausreichenden Mengen an Recyclingmaterial eine wirtschaftlich und ökologisch interessante Alternative zur Trennung mittels Solventextraktion darstellen.

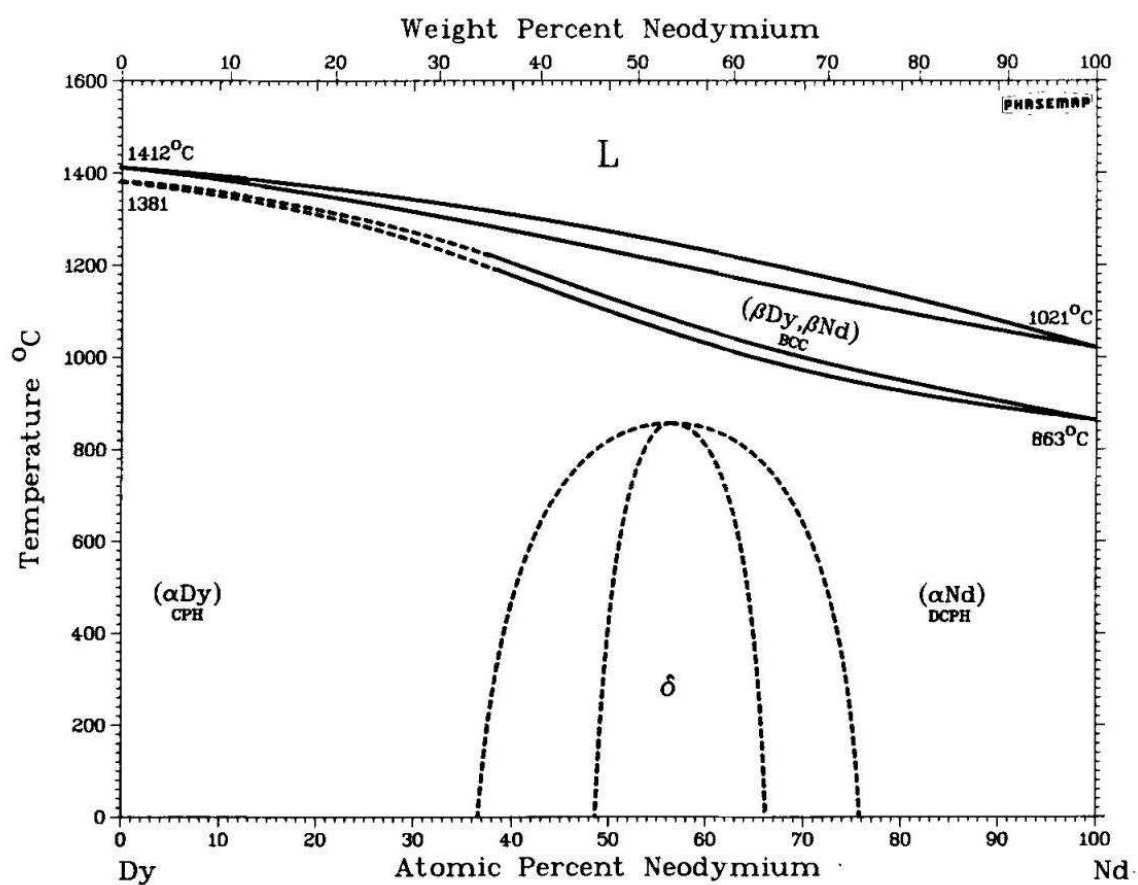


Abbildung 65: Phasendiagramm für das System Neodym-Dysprosium [71]

Die Einstellung der individuellen Magnetlegierung für verschiedene Anwendungen müsste dann über Zulegieren der entsprechenden Mengen reinen Dysprosiums oder Neodyms erfolgen, was nach Aussage des Projektpartners Vacuumschmelze kein Problem darstellt.

4.4 Trennung mittels Solventextraktion

Obwohl eine Reduktion gemischter Seltenerdoxide thermodynamisch möglich ist, muss eine Trennung zumindest in leichte und schwere Seltenerdelemente für die heute üblicherweise eingesetzten Reduktionsverfahren durchgeführt werden (vgl. Kap. 2.1.4.6). Des Weiteren ist die individuelle Zusammensetzung der Magnetlegierungen einfacher mit teilweise oder vollständig separierten Seltenerdmetallen einzustellen. Im Rahmen des MORE-Projektes wurde ein Solventextraktionsprozess zur Trennung von Terbium und Dysprosium von Praseodym und Neodym entwickelt. Als Produkte entstehen ein Pr-Nd-Oxid, das wieder zu Didymium reduziert werden kann und ein Dysprosiumoxid, das einen geringen Anteil an Terbiumoxid enthält. Letzteres kann entweder weiter aufgetrennt oder ebenfalls gemeinsam zu einer Tb-Dy-Legierung reduziert werden.

Wie schon im Theorieteil dargestellt, erfolgt die Trennung der Seltenerdelemente voneinander heute fast ausschließlich mittels Solventextraktion. Da sich der Großteil der Literatur auf die Trennung von Seltenerdelementen aus Erzkonzentraten bezieht, welche immer die gesamte Gruppe an Seltenerdelementen in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, gibt es nur wenige Informationen darüber, wie die Seltenerdelemente, die in NdFeB-Magneten verwendet werden, am effektivsten zu trennen sind. Es ist aber zu erwarten, dass die Trennung von Terbium und Dysprosium von Praseodym und Neodym mit verhältnismäßig geringem Aufwand durchführbar ist, da zwischen ^{60}Nd und ^{65}Tb eine Lücke von vier Elementen besteht und damit der Unterschied in den Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide entsprechend groß ist.

Aufgrund des Mangels an Literatur bzgl. des hier vorliegenden Trennproblems wurden von den in Kap. 2.3.4.1 vorgestellten Extraktionssystemen jene für eine Trennung in leichte und schwere Seltenerdelemente in Erwägung gezogen und untersucht, welche industriell eingesetzt werden oder wurden und die die schweren Seltenerdelemente bevorzugt extrahieren. Hierbei handelt es sich um D2EHPA, PC-88A, Versatic Acid 10 und TBP. Eine Extraktion der schweren Seltenerdelemente ist sinnvoll, da das Verhältnis von leichten zu schweren Seltenerdelementen maximal 2:1 in den Magneten beträgt, im Durchschnitt aber nach den Erfahrungen im Projekt eher zwischen 4:1 und 6:1 liegt.

Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde letztlich PC-88A als aussichtsreichstes Extraktionsmittel identifiziert und ein entsprechender Solventextraktionsprozess bis zum Betrieb einer kleinen Mixer-Settler-Anlage (120 mL aktives Mixervolumen) entwickelt. Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse der Versuche zur Extraktionsmittelauswahl (Kap. 4.4.1) und anschließend die Prozessauslegung mit PC-88A beschrieben (Kap. 4.4.2).

4.4.1 Extraktionsmittelauswahl

Zur Untersuchung der vier Extraktionsmittel wurde überwiegend Seltenerdmischoxid verwendet, hergestellt mit Verfahren 1 (vgl. Abbildung 44), das je nach Bedarf in Salz- oder Salpetersäure aufgelöst wurde. Um eine Vergleichbarkeit der Untersuchungen zu gewähren, wurden fast alle Experimente mit einer Seltenerdkonzentration von ca. 30 g/L durchgeführt. Extraktionsmittelkonzentration und Phasenverhältnis wurden in allen Versuchen so gewählt, dass die schweren Seltenerdelemente vollständig von der organischen Phase aufgenommen werden konnten.

4.4.1.1 Saure Extraktionsmittel

4.4.1.1.1 D2EHPA und PC-88A

Wie in Kapitel 2.1.4.5.5 und 2.3.4.1.1 beschrieben, werden organische Phosphorsäurederivate wie D2EHPA und PC-88A industriell häufig zur gruppenweisen Trennung von Seltenerdelementen eingesetzt, wodurch sie für das vorliegende Trennproblem grundlegend geeignet sind. Da beide Extraktionsmittel laut Literatur Seltenerdelemente am besten aus salzsauren Lösungen extrahieren, wurden die Untersuchungen ausschließlich mit chloridischen Lösungen durchgeführt. Aufgrund ihres ähnlichen chemischen Verhaltens werden die Ergebnisse der beiden Extraktionsmittel in diesem Kapitel gemeinsam besprochen.

Ziel der Versuche war es in erster Linie das Extraktionsverhalten in Abhängigkeit des pH-Wertes zu untersuchen, da die Extraktion über diesen gesteuert wird (vgl. Gleichung 18). Darüber hinaus sollten Informationen über Phasentrennung, Notwendigkeit eines Modifiers sowie eventuell auftretende Gel- und Feststoffbildung gewonnen werden. Beide Extraktionsmittel wurden in einer Konzentration von 1 Mol/L gelöst in Escaid 120 eingesetzt, was einerseits eine hohe Beladung der organischen Phase erlaubt, andererseits aber die Viskosität der organischen Phase nicht zu sehr erhöht. Zur Herstellung der wässrigen Phase wurde für die Vorversuche Seltenerdmischoxid aus dem Verfahren 1 in Salzsäure gelöst, für die abschließenden Versuche fand die Lösung direkt nach der Cobaltfällung Verwendung, da ein direkter Einsatz aufgrund des verwendeten HCl-Systems möglich ist (vgl. Abbildung 44).

In den Vorversuchen wurde festgestellt, dass sich beide Extraktionsmittel grundsätzlich ähnlich verhalten, die Extraktion bei PC-88A aber zu deutlich höheren pH-Werten hin verschoben ist. Beide Extraktionsmittel erzielten überraschend hohe Trennfaktoren von bis zu 500 für das Haupttrennpaar Dy/Nd. Des Weiteren neigten beide Extraktionsmittel bei hoher Beladung zur Ausbildung einer dritten Phase, weswegen der organischen Phase mit D2EHPA 3 Vol.-% TBP und der mit PC-88A 5 Vol.-% 1-Decanol als Modifier zugegeben wurden. Hierdurch konnte die Ausbildung einer dritten Phase bei hoher Beladung unterbunden und insbesondere bei PC-88A auch die Phasentrennung deutlich beschleunigt werden.

Die abschließenden Versuche zur Extraktionsmittelauswahl erfolgten mit der Lösung nach der Cobaltfällung. Die Zusammensetzung der Lösung vor der Extraktion ist in Tabelle 21 gegeben. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 4 eingestellt.

Tabelle 21: Zusammensetzung der wässrigen Phase vor der Extraktion mit D2EHPA und PC-88A

Pr	Nd	Tb	Dy	Co	Fe
0,56 g/L	24,12 g/L	0,14 g/L	6,09 g/L	< 2 mg/L	< 0,5 mg/L

Abbildung 66 und Abbildung 67 zeigen das Extraktionsverhalten von D2EHPA bzw. PC-88A in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einem Phasenverhältnis A:O von 1:1 (100 mL:100 mL) und einer Kontaktzeit von 300 s. Die unterschiedlichen pH-Werte wurden durch eine unterschiedliche Verseifung der jeweiligen organischen Phase vor der Extraktion zwischen 0 und 45 % (D2EHPA) bzw. 0 und 50 % (PC-88A) eingestellt. Hierzu wurde die organische Phase mit der zuvor berechneten Menge an Natronlauge (32 %) für eine Minute kontaktiert. Die in den Diagrammen dargestellten pH-Werte unter 0 sind nur als Orientierungswerte anzusehen, da der Messbereich der verwendeten pH-Elektrode von 0 – 12 reicht. Zwar wurde versucht den tatsächlichen pH-Wert über eine definierte Verdünnung der Proben und Rückrechnung zu bestimmen, der Ansatz erwies sich aber aufgrund inkonsistenter Werte, die sich aus den verschiedenen Verdünnungen ergaben, als nicht geeignet.

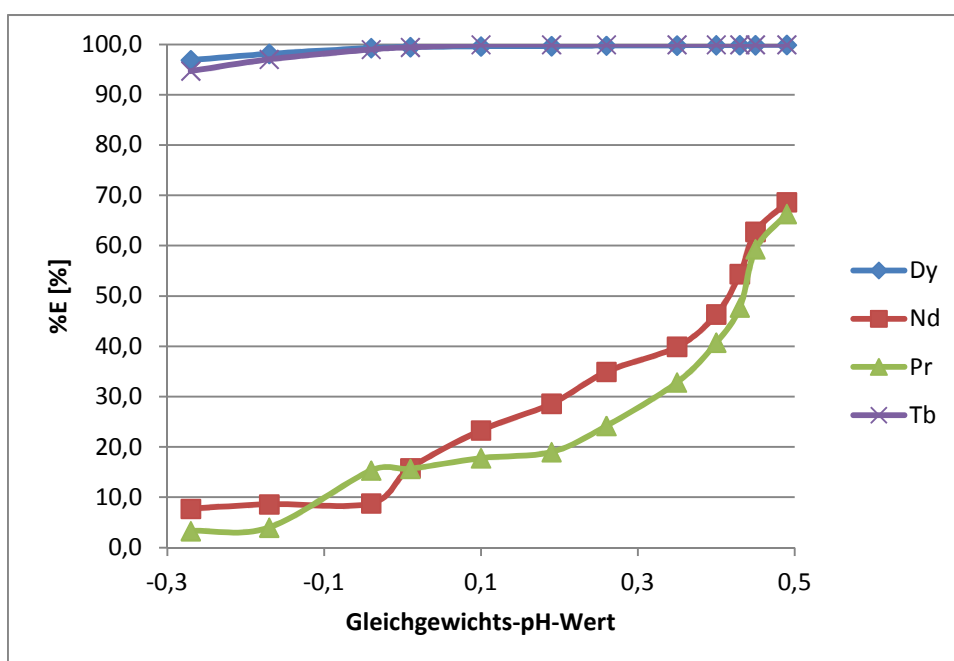


Abbildung 66: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M D2EHPA in Escaid 120 und 3 Vol.-% TBP bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

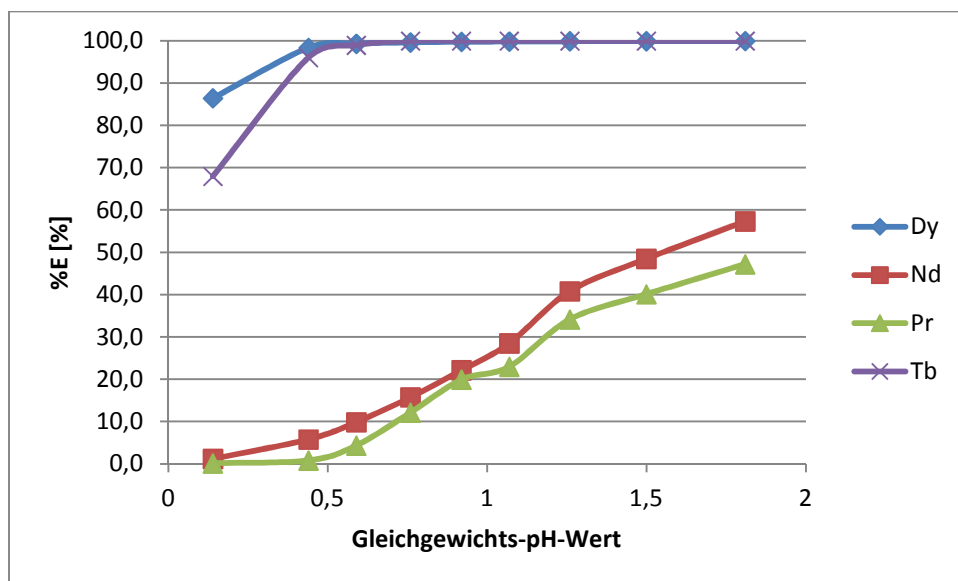


Abbildung 67: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M PC-88A in Escaid 120 und 5 Vol.-% 1-Decanol bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

Sowohl D2EHPA als auch PC-88A zeigen einen ähnlichen Verlauf der Extraktion und einen signifikanten Unterschied zwischen den leichten und den schweren Seltenerdelementen in den dargestellten pH-Bereichen. Während allerdings D2EHPA Terbium und Dysprosium schon bei pH-Werten deutlich unter 0 zu über 90 % extrahiert, erfolgt dies bei PC-88A erst bei einem pH-Wert von 0,4 nahezu vollständig. Eine Extraktion von Pr und Nd findet bei diesen pH-Werten nur in geringem Umfang statt. Eine vollständige Phasentrennung über den gesamten pH-Bereich war bei beiden Extraktionsmitteln in unter 60 s zu beobachten, allerdings trat bei den höchsten pH-Werten bei beiden Extraktionsmitteln eine zunehmende Gelbildung auf.

Betrachtet man die Verläufe der Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd (Abbildung 68 und Abbildung 69), zeigt sich, dass die maximal erreichten Trennfaktoren mit ca. 1200 bei beiden Extraktionsmitteln unter vergleichbaren Versuchsbedingungen in derselben Größenordnung liegen. Unter Berücksichtigung, dass laut Literatur für benachbarte Seltenerdelemente typischerweise nur Trennfaktoren < 5 erzielt werden (vgl. Kap. 2.1.4.5), zeigen die Untersuchungen, dass die Trennung der in NdFeB-Magneten enthaltenen Lanthanoide durch die Lücke zwischen ^{60}Nd und ^{65}Tb und dem damit verbundenen relativ großen Unterschied in den Ionenradien drastisch erleichtert wird.

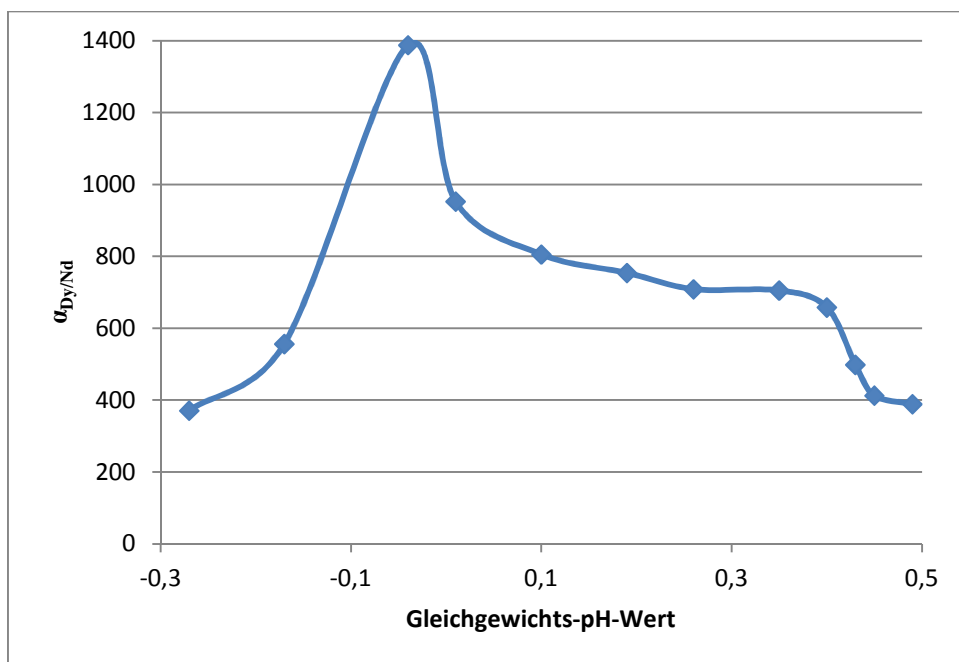


Abbildung 68: Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M D2EHPA in Escaid 120 und 3 Vol.-% TBP bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

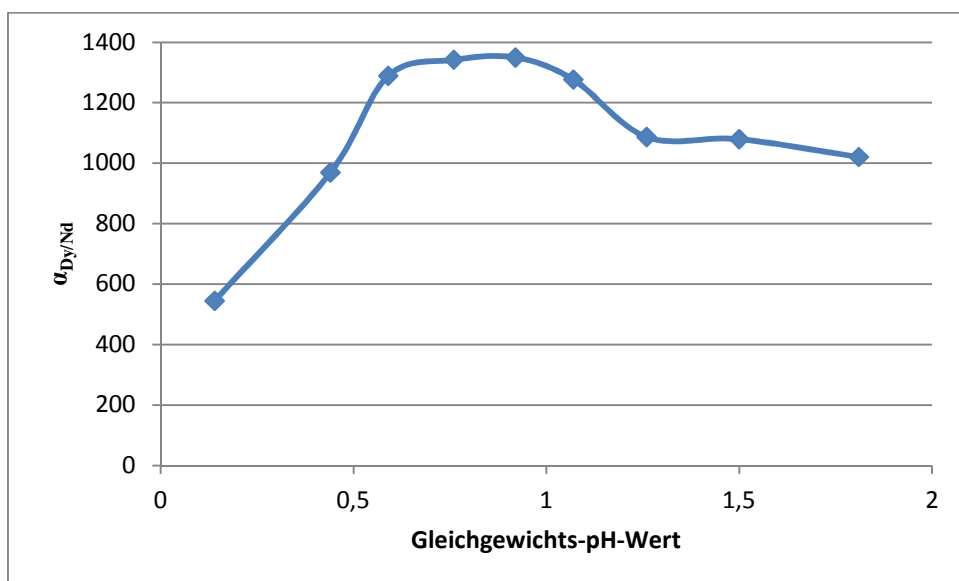


Abbildung 69: Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 1 M PC-88A in Escaid 120 und 5 Vol.-% 1-Decanol bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass sowohl D2EHPA als auch PC-88A aufgrund der hohen erreichbaren Trennfaktoren sowie ihres insgesamt unproblematischen Verhaltens prinzipiell für das vorliegende Trennproblem geeignet sind. Allerdings bietet PC-88A den großen Vorteil, die Seltenerdelemente bei deutlich höheren pH-Werten als D2EHPA zu extrahieren, woraus sich ein geringerer Chemikalienverbrauch und eine einfachere Prozesskontrolle ergeben.

4.4.1.1.2 Versatic Acid 10

Auch wenn Versatic Acid 10 aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit nur eingeschränkt Verwendung gefunden hat, vorwiegend zur Yttriumextraktion, wurde das Extraktionsmittel dennoch einmal kurz getestet. Ein wesentlicher Vorteil von Carbonsäuren wie Versatic Acid 10 gegenüber organischen Phosphorsäurederivaten ist der relativ hohe pH-Bereich der Seltenerdelementextraktion, wodurch sie einfacher zu stripfen sind und der Chemikalienverbrauch deutlich geringer ist.

Wie die organischen Phosphorsäurederivate wurde auch Versatic Acid 10 in einem chloridischen System untersucht. Die organische Phase bestand aus 50 Vol.-% Versatic Acid 10 und 50 Vol.-% Escaid 120. Die wässrige Phase wurde durch Auflösen von Seltenerdmetalloxid in Salzsäure hergestellt. Die Zusammensetzung der wässrigen Phase vor der Extraktion ist in Tabelle 22 gegeben. Vor der Extraktion wurde der pH-Wert auf 3,5 eingestellt.

Tabelle 22: Seltenerdkonzentrationen in der wässrigen Phase vor der Extraktion mit Versatic Acid 10

Pr	Nd	Tb	Dy
0,91 g/L	24,16 g/L	0,15 g/L	5,42 g/L

Die Extraktion erfolgte mit einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 (250 mL:250 mL) und einer Kontaktzeit von 300 s. Nach jeder Extraktion wurde die wässrige Phase vollständig abgelassen, eine Probe entnommen (je 10 mL) und der Gleichgewichts-pH-Wert bestimmt. Durch Zugabe von Natronlauge nach jeder Probennahme in die wässrige Phase erfolgte nach und nach eine Anhebung des pH-Wertes. Nach jeder pH-Erhöhung wurde die wässrige Phase wieder der organischen Phase im Scheidetrichter zugeführt und es erfolgte eine erneute Extraktion. Probenahme und Zugabe von Natronlauge nach jeder Extraktion führten jeweils zu einer geringfügigen Änderung des Phasenverhältnisses. Die Versuchsgenauigkeit ist für einen orientierenden Versuch dennoch ausreichend.

Bei der Extraktion traten keine Probleme auf und die Phasentrennung verlief einwandfrei. In Abbildung 70 ist die prozentuale Extraktion von Pr, Nd, Tb und Dy in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit steigendem pH-Wert die Extraktion aller Seltenerdelemente relativ gleichmäßig zunimmt und ab pH 5 eine nahezu vollständige Extraktion beobachtet werden kann. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass Tb und Dy im Vergleich zu Pr und Nd leicht bevorzugt extrahiert werden.

Betrachtet man den Verlauf der Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes (Abbildung 71) für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd, so zeigt sich, dass die maximal erreichten Trennfaktoren im Vergleich zu den organischen Phosphorsäurederivaten extrem gering sind.

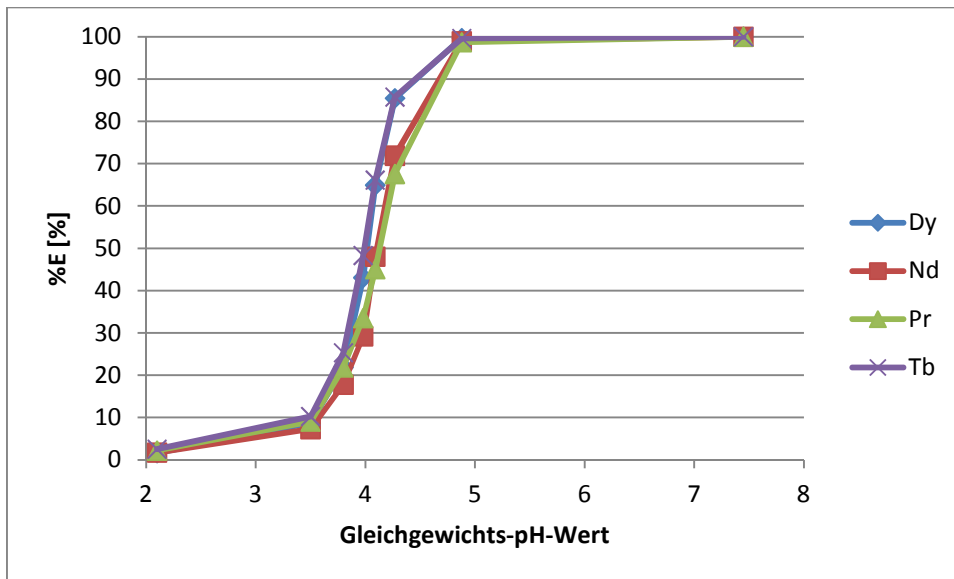


Abbildung 70: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% Versatic Acid 10 in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

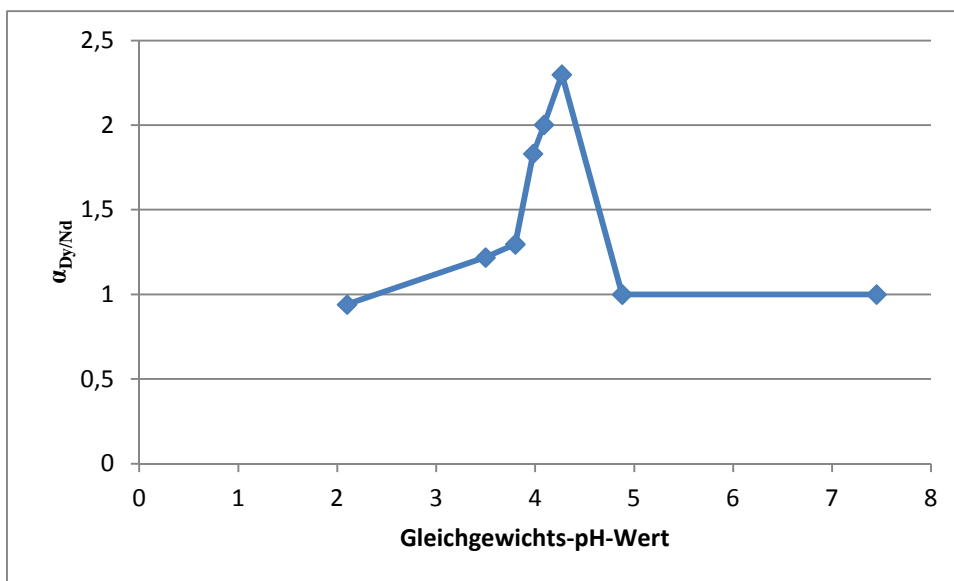


Abbildung 71: Trennfaktoren in Abhängigkeit des pH-Wertes für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% Versatic Acid 10 in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass Versatic Acid 10 aufgrund der geringen Trennfaktoren im Vergleich zu den Phosphorsäurederivaten als für das vorliegende Trennproblem ungeeignet bewertet werden muss, auch wenn es einige Vorteile gegenüber den Phosphorsäurederivaten aufweist (Extraktion bei relativ hohen pH-Werten, einfach zu strippen, kein Modifier notwendig).

4.4.1.2 Tri-n-butylphosphat (TBP)

Um die eventuelle Eignung von TBP für das vorliegende Trennproblem zu untersuchen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In allen Experimenten setzte sich die organische Phase aus 50 Vol.-% TBP und 50 Vol.-% Escaid 120 zusammen. Ein Modifier wurde aufgrund guter Phasenstabilität und Koaleszenz nicht benötigt. Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente wieder mit Verfahren 1 hergestelltes Seltenerdmischoxid. Für die erste Versuchsreihe wurde das Mischoxid mittels konzentrierter HNO_3 (65 % bzw. 14,4 Mol/L) in Lösung gebracht. Dabei wurden durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an HNO_3 , welche zuvor berechnet wurden, folgende Nitratkonzentrationen in Mol/L eingestellt: 10,5; 11,5; 12,5; 13,5; 14,4. Diese Konzentrationen wurden ausgewählt, da sich in früheren Versuchen bereits gezeigt hatte, dass die Extraktion unter 10,5 Mol/l HNO_3 nur sehr gering ist. Die Seltenerdkonzentrationen vor der Extraktion sind in Tabelle 23 gegeben.

Tabelle 23: Seltenerdkonzentrationen in der wässrigen Phase vor der Extraktion mit TBP

Pr	Nd	Tb	Dy
0,85 g/L	26,68 g/L	0,16 g/L	5,97 g/L

Bei der Extraktion, die im Phasenverhältnis A:O = 1:1 (50 mL:50 mL) und mit einer Kontaktzeit von 300 s durchgeführt wurde, waren keine Auffälligkeiten zu beobachten. Die Phasentrennung verlief durchweg gut. In Abbildung 72 ist die prozentuale Extraktion in Abhängigkeit der Nitratkonzentration dargestellt.

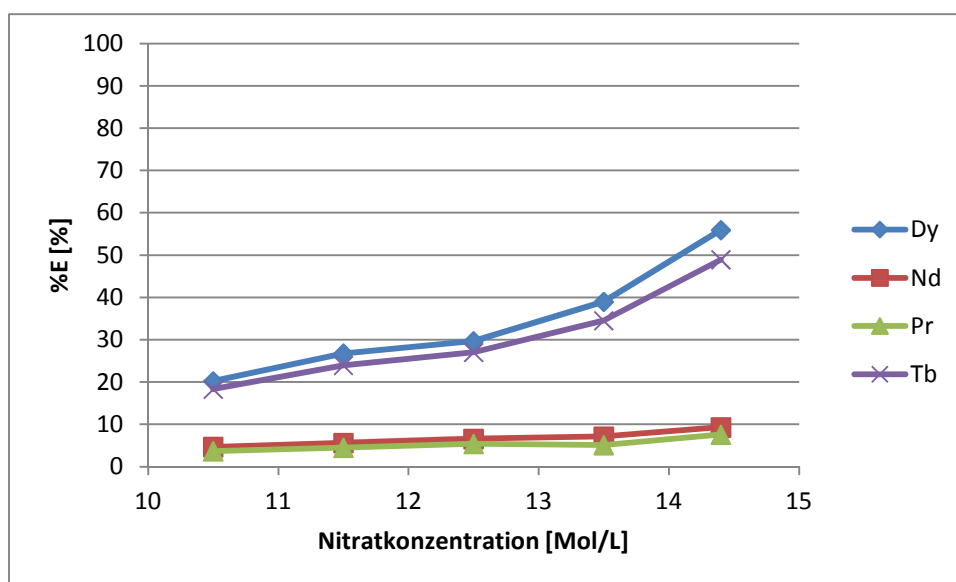


Abbildung 72: Einfluss der Nitratkonzentration auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

Es ist ersichtlich, dass die Extraktion der Seltenen Erden mit zunehmender Nitratkonzentration ansteigt und bei 14,4 Mol/L bei allen vier Elementen ein Maximum aufweist. Allerdings ist die Extraktion im Vergleich mit den sauren Extraktionsmitteln relativ gering. Tb und Dy werden deutlich bevorzugt vor Neodym und Praseodym extrahiert.

In Abbildung 73 sind die Trennfaktoren in Abhängigkeit der Nitratkonzentration für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd dargestellt. Man erkennt, dass die höchsten Trennfaktoren bei einer Nitratkonzentration von 14,4 Mol/L erreicht werden. Mit Werten bis zu 12,4 liegen die Trennfaktoren aber auch bei TBP deutlich unter denen der organischen Phosphorsäurederivate.

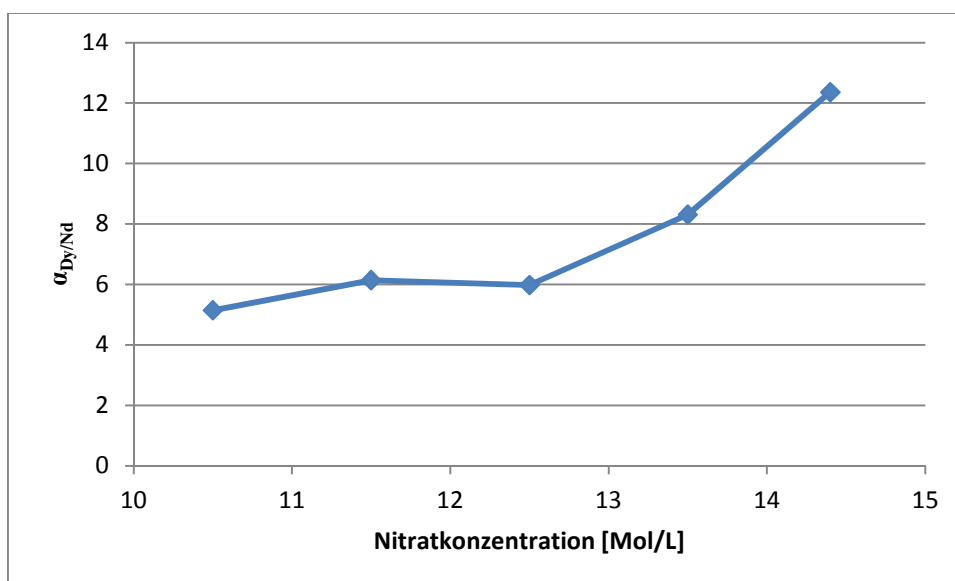


Abbildung 73: Trennfaktoren in Abhängigkeit der Nitratkonzentration für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 und einer Kontaktzeit von 300 s

Nach der Extraktion wurden alle Versuche je viermal mit deionisiertem Wasser im Phasenverhältnis A:O = 1:1 gestrippt. Da bekannt ist, dass neutrale Extraktionsmittel wie TBP die Fähigkeit besitzen Säure zu extrahieren [44], wurden die Gleichgewichts-pH-Werte nach allen vier Strippstufen gemessen. Tabelle 24 zeigt die Gleichgewichts-pH-Werte der Stripplösungen des Versuches mit einer Nitratkonzentration von 14,4 Mol/L. Der pH-Wert unter 0 wurde durch definiertes Verdünnen der Stripplösung in unterschiedlichen Verhältnissen (1:50, 1:100, 1:200) und entsprechende Rückrechnung bestimmt, da die Werte aus den verschiedenen Verdünnungen in diesem Fall übereinstimmten. Die Ergebnisse zeigen, dass TBP neben den Seltenen Erden in dem Versuch ca. 4,5 Mol/L HNO_3 extrahiert haben muss. Diese Konkurrenzreaktion könnte die relativ geringe Extraktion der Seltenerdelemente erklären.

Tabelle 24: pH-Werte der Stripplösungen und die daraus berechnete Säureextraktion durch TBP nach Extraktion aus 14,4 Mol/L Nitratlösung

	1. Strippen	2. Strippen	3. Strippen	4. Strippen
GG-pH-Wert	-0,51	0,03	0,52	1,4
Säureextraktion [Mol/L]	3,23	0,93	0,3	0,04
Summe Säureextraktion [Mol/L]	4,5			

Da aus der Literatur bekannt ist, dass die Seltenerdkonzentration bei TBP einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Extraktion hat und die Trennfaktoren mit abnehmender Seltenerdkonzentration steigen [7], wurde noch eine zweite Versuchsreihe durchgeführt. In diesen Experimenten wurden unterschiedliche Seltenerdgesamtconzentrationen (10 g/L, 20 g/L und 40 g/L) bei einer konstanten Nitratkonzentration von 14,4 Mol/L eingestellt. Die wässrigen Lösungen wurden hergestellt, indem je eine entsprechende Menge des Seltenerdmischoxids in konzentrierter Salpetersäure (65 % bzw. 14,4 Mol/L) gelöst wurde. Die organische Phase bestand wie im vorherigen Experiment aus 50 Vol.-% TBP gelöst in Escaid 120, das Phasenverhältnis A:O betrug wieder 1:1 und die Kontaktzeit 300 s.

Abbildung 74 zeigt die Extraktion der vier Seltenerdelemente in Abhängigkeit von der Seltenerdgesamtconzentration. Abbildung 75 stellt den Verlauf der Trennfaktoren für das mengenmäßig entscheidende Trennpaar Dy/Nd dar.

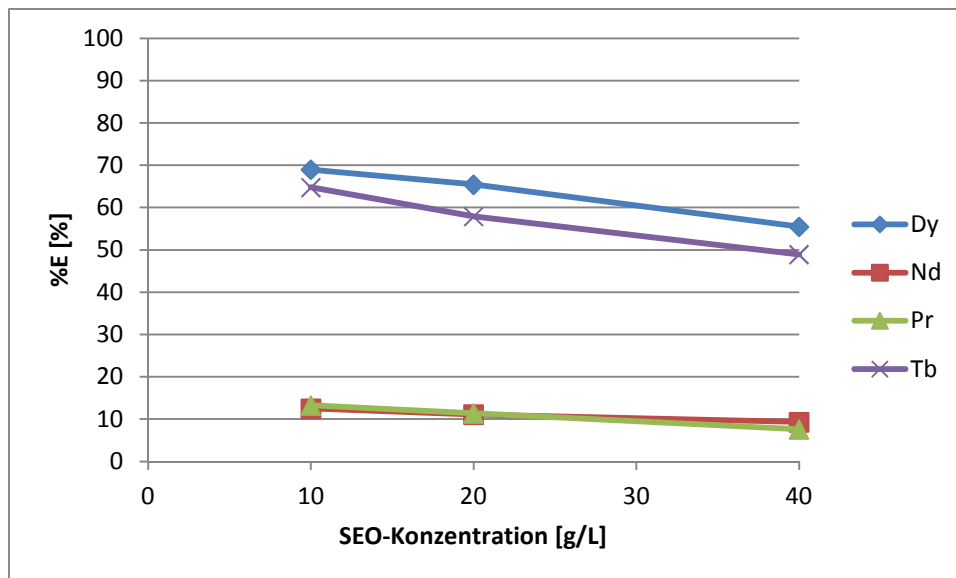


Abbildung 74: Einfluss der Seltenerdkonzentration auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escaid 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1, einer Kontaktzeit von 300 s und einer Nitratkonzentration von 14,4 Mol/L

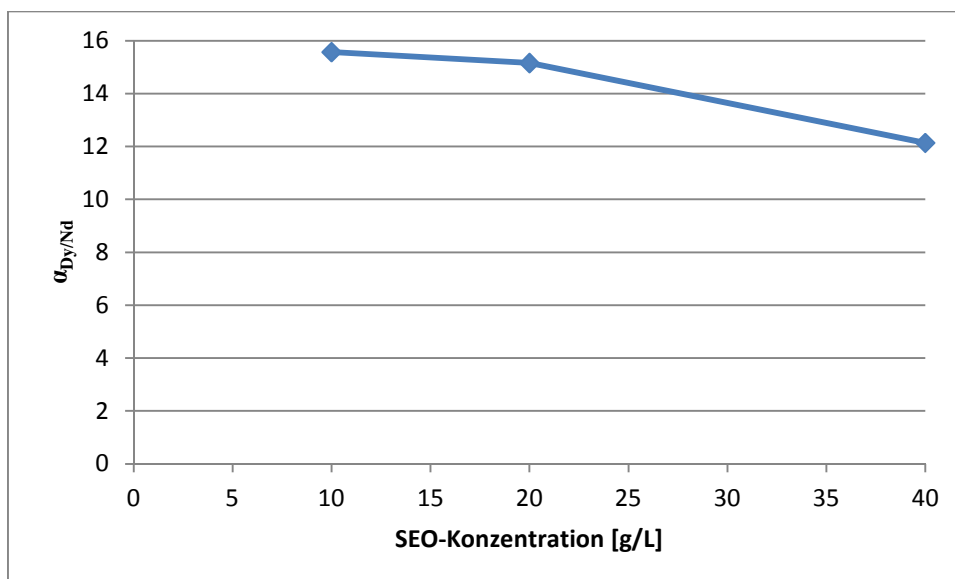


Abbildung 75: Trennfaktoren in Abhängigkeit der Seltenerdkonzentration für das mengenmäßig relevante Trennpaar Dy/Nd bei der Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb mit 50 Vol.-% TBP in Escald 120 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1, einer Kontaktzeit von 300 s und einer Nitratkonzentration von 14,4 Mol/L

Es ist zu erkennen, dass sich eine abnehmende Seltenerdkonzentration sowohl positiv auf die prozentuale Extraktion als auch auf die Trennfaktoren auswirkt, allerdings sind die Ergebnisse im Vergleich mit den organischen Phosphorsäurederivaten immer noch erheblich schlechter.

Abschließend erfolgte eine Untersuchung, ob eine teilweise Substitution der Salpetersäure durch Ammoniumnitrat die Seltenerdextraktion möglicherweise durch Verringerung der Säureextraktion verbessert. Aufgrund des Erreichens der Sättigungsgrenze wurde eine maximale Nitratkonzentration von 10 Mol/L (1,7 Mol/L HNO_3 + 8,3 Mol/L NH_4NO_3) bei einer Seltenerdkonzentration von 40 g SEO/L erreicht. Insgesamt konnte eine im Vergleich zum Versuch mit 10,5 Mol/L Nitrat, das ausschließlich aus der Salpetersäure stammte, ca. vierfach höhere Extraktion aller Elemente ohne maßgeblichen Einfluss auf die Trennfaktoren festgestellt werden. Der Versuch stützt damit die Vermutung, dass die Seltenerdextraktion bei hohen Salpetersäurekonzentrationen durch die Säureextraktion behindert wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das TBP/Nitrat-System für das vorliegende Trennproblem nicht gut geeignet ist. Positiv ist, dass sich das Extraktionsmittel einfach mit Wasser strippen lässt und keinen Modifier benötigt. Demgegenüber stehen aber die Nachteile, dass sich nur bei sehr hohen Salpetersäurekonzentrationen mäßige Trennfaktoren erzielen lassen, die schwierig zu handhaben sind und langfristig wahrscheinlich das Extraktionsmittel schädigen. Hinzu kommt, dass TBP erhebliche Mengen Säure mitextrahiert. Die Versuche bestätigen damit Erfahrungen aus den frühen 1950iger Jahren, als einige Seltenerdelemente mittels des TBP/ HNO_3 -Systems in Kilogramm-Mengen gewonnen wurden, bevor das System durch bessere Extraktionssysteme verdrängt wurde [5].

4.1.1.4 Fazit

Die Untersuchungen zur Extraktionsmittelauswahl haben deutlich gezeigt, dass die organischen Phosphorsäurederivate D2EHPA und PC-88A den anderen beiden untersuchten Systemen signifikant überlegen sind. Gegenüber beiden Systemen lagen die erreichten Trennfaktoren in den Untersuchungen bei ähnlichen Versuchsbedingungen mindestens um den Faktor 100 höher. Bei TBP kommen noch weitere Nachteile wie hohe Konzentrationen an freier Salpetersäure und Säureextraktion hinzu. Ein weiterer großer Vorteil der organischen Phosphorsäurederivate liegt darin, dass die in den entwickelten Prozessen entstehende Seltenerdlösung nach der Cobaltfällung direkt der Extraktion zugeführt werden kann, da beide Systeme am effektivsten in chloridischen Lösungen arbeiten.

Letztlich wurde PC-88A als Extraktionsmittel für den entwickelten Solventextraktionsprozess ausgewählt, weil die Extraktion der Seltenerdelemente mit PC-88A bei ungefähr gleichen erreichbaren Trennfaktoren zu höheren pH-Werten hin verschoben ist, woraus ein geringerer Chemikalienverbrauch und eine einfachere Prozesskontrolle resultieren.

4.4.2 Prozessauslegung mit PC-88A

Nach Wahl des Extraktionssystems wurde zunächst im Rahmen einer Masterarbeit eine Abschätzung ausschließlich auf Grundlage von Laborversuchen im Scheidetrichter eines möglichen Trennprozesses unternommen, um herauszufinden, ob eine Übertragung auf die am Institut vorhandene zwölfstufige Mixer-Settler-Anlage möglich ist. Darüber hinaus wurden Parameter wie Reaktionskinetik, Phasenstabilität und -trennung untersucht.

Diese Abschätzung hat ergeben, dass eine vollständige Trennung über einen ca. 9-stufigen Solventextraktionsprozess möglich sein sollte, der in Abbildung 76 zusammenfassend dargestellt ist. Als Kontaktzeit haben sich aufgrund der schnellen Reaktionskinetik von PC-88A 60 s als ausreichend erwiesen, da bei entsprechenden Versuchen die Verteilungskoeffizienten zwischen einer Kontaktzeit von 30 und 300 s keine Unterschiede aufwiesen. Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse findet sich in Elwert et al. [72].

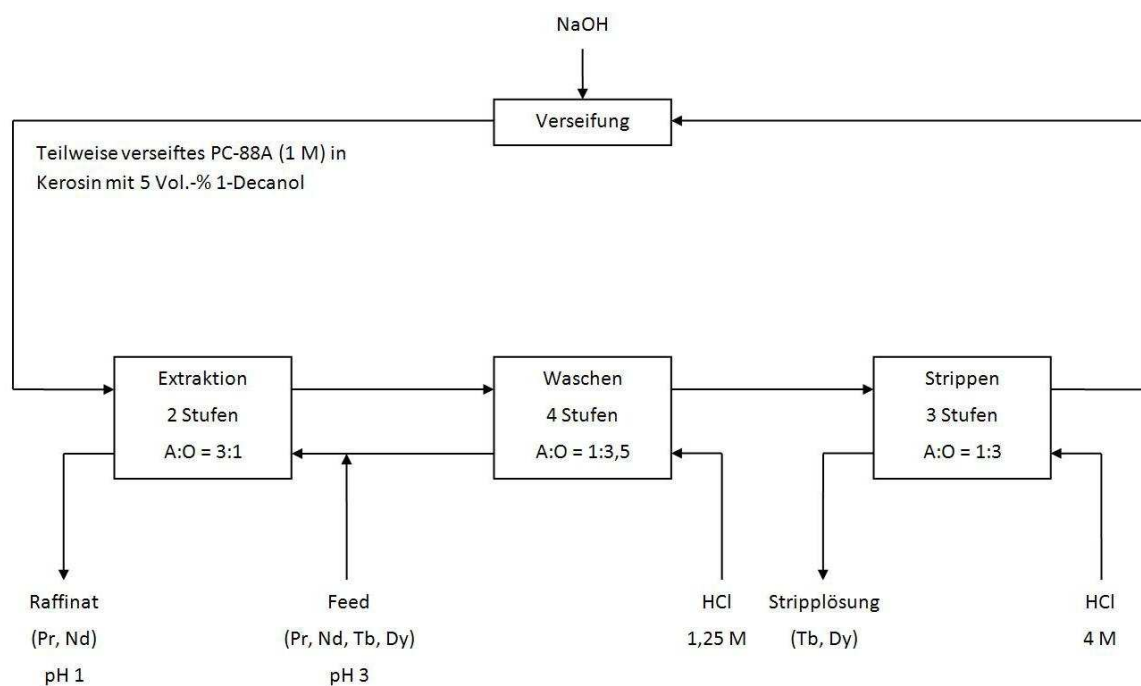


Abbildung 76: Abschätzung des Solventextraktionsprozesses zur Trennung von Tb und Dy von Pr und Nd [72]

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde der Prozess noch einmal an eine neue Charge Magnete angepasst und auf die in Kapitel 3.3.2.2 beschriebene Mixer-Settler-Anlage übertragen, um die Ergebnisse der Abschätzung zu validieren. Die erneute Auslegung war notwendig, da das Verhältnis von leichten zu schweren Seltenen Erden von Charge zu Charge schwankt. Um die Darstellung ähnlicher Ergebnisse zu vermeiden, werden im Folgenden nur die Ergebnisse der finalen Auslegung dargestellt.

4.4.2.1 Phasenzusammensetzungen

Die organische Phase bestand wie in den vorherigen Versuchen aus 1 M PC-88A gelöst in Escaid 120. Als Modifier wurden zu Beginn 5 Vol.-%, bei späteren Versuchen aufgrund von Problemen bei der Phasentrennung und mit der Phasenstabilität 10 Vol.-% 1-Decanol verwendet (vgl. Kap. 4.4.2.2.2).

Die Zusammensetzung der wässrigen Phase ist in nachfolgender Tabelle 25 angegeben. Vor der Extraktion wurde der pH-Wert der Lösung auf 4 eingestellt.

Tabelle 25: Zusammensetzung der wässrigen Phase vor der Extraktion

Pr	Nd	Tb	Dy	Fe	Co
0,44 g/L	20,81 g/L	0,11 g/L	5,71 g/L	< 2 mg/L	< 0,5 mg/L

4.4.2.2 Extraktion

4.4.2.2.1 Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes

Um die Extraktion als Funktion des pH-Wertes zu untersuchen (Abbildung 77), wurde der Gleichgewichts-pH-Wert zwischen 0,7 und 1,7 bei einem Phasenverhältnis A:O = 2,5:1 (100 mL:40 mL) und einer Kontaktzeit von 60 s variiert. Die Extraktionen erfolgten bei einem Phasenverhältnis von A:O = 2,5:1, da die Voruntersuchungen ein Phasenverhältnis von 3:1 bei etwas niedrigerem Dysprosiumgehalt nahe gelegt haben. Der pH-Bereich wurde gewählt, da die Extraktion von Dysprosium unter 0,7 stark einbricht. Die Einstellung der Gleichgewichts-pH-Werte erfolgte durch partielle Verseifung des Extraktionsmittels zwischen 15 und 50 % vor der Extraktion. Zur Verseifung wurde das Extraktionsmittel vor der Extraktion mit der zuvor berechneten Menge an 32 %iger Natronlauge für eine Minute kontaktiert.

Abbildung 77 zeigt einen signifikanten Unterschied zwischen der Extraktion der leichten und der schweren Seltenerdelemente im gewählten pH-Bereich. Die prozentuale Extraktion von Terbium und Dysprosium steigt von 77,5 % bzw. 84,8 % bei pH 0,67 auf über 90 % ab pH 0,9, wogegen die Extraktion von Praseodym und Neodym von unter 5 % bei pH 0,67 auf lediglich 11,4 % bzw. 12,5 % bei pH 1,71 ansteigt. Eine vollständige Phasentrennung war über den gesamten pH-Bereich in unter 60 s zu beobachten, allerdings trat bei sehr hoher Verseifung Gelbildung auf. Dies erklärt vermutlich auch das ungewöhnliche Extraktionsverhalten bei pH 1,71.

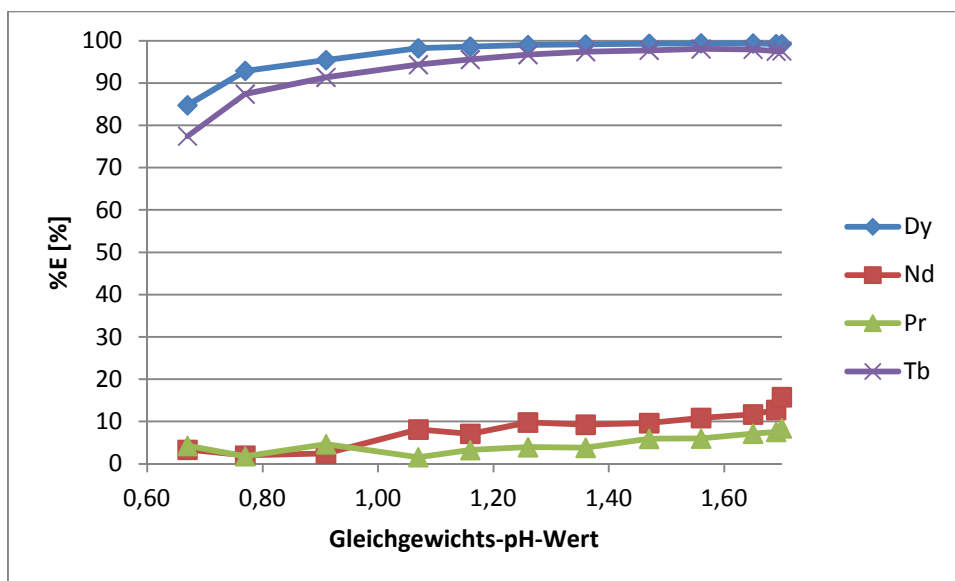


Abbildung 77: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb bei einem Phasenverhältnis A:O = 2,5:1 und einer Kontaktzeit von 60 s

4.4.2.2.2 McCabe-Thiele-Diagramm für die Extraktion von Dysprosium

Um die theoretisch notwendige Stufenanzahl und ein geeignetes Phasenverhältnis für eine vollständige Dysprosium- und Terbiumextraktion zu bestimmen, wurden drei Extraktionsisothermen bei Gleichgewichts-pH-Werten von 1,0, 1,2 und 1,5 aufgenommen (Abbildung 78). Diese pH-Werte kamen zur Anwendung, da sich unterhalb von pH 1 die Extraktion der schweren Seltenen Erden deutlich verschlechtert und oberhalb von pH 1,5 verstärkt Gelbildung beobachtet wurde. Die Isothermen wurden durch wiederholten Kontakt der organischen Phase mit frischer wässriger Lösung bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:1 (100 mL:100 mL) aufgenommen.

Wie aus Abbildung 78 deutlich hervorgeht, steigt mit dem Gleichgewichts-pH-Wert auch die maximal mögliche Beladung der organischen Phase. Allerdings kam es bei der Aufnahme der Isothermen bei pH 1,2 und 1,5 ab dem zweiten Kontakt zu massiven Problemen mit der Phasentrennung und Phasenstabilität. Die Phasentrennung dauerte nach jedem Kontakt mehrere Minuten, da sich große, relativ stabile organische Blasen in der wässrigen Phase gebildet hatten. Teilweise wurde auch die Bildung einer dritten Phase beobachtet. Selbst bei pH 1 traten die Probleme ab dem vierten Kontakt auf.

Um die Phasenstabilität des Systems bei hoher Beladung zu verbessern, wurde daher die Modifikonzentration auf 10 Vol.-% 1-Decanol erhöht und erneut eine Extraktionsisotherme bei pH 1 aufgenommen. In diesem Experiment wurde eine ähnliche Beladung wie bei einer Modifikonzentration von 5 Vol.-% erreicht, allerdings traten die oben beschriebenen Probleme erst beim sechsten Kontakt auf, was eine deutliche Verbesserung darstellt.

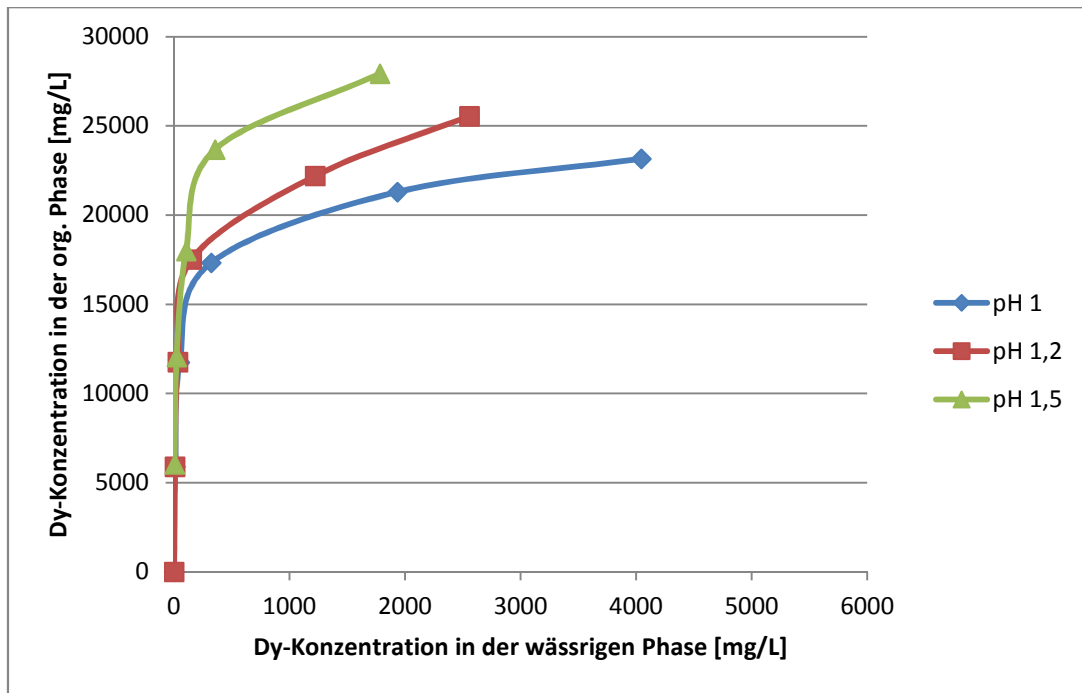


Abbildung 78: Extraktionsisothermen für Dy bei pH 1, pH 1,2 und pH 1,5 bei einer Modifikerkonzentration von 5 Vol.-% 1-Decanol

Daher wurde das McCabe-Thiele-Diagramm für die Extraktion von Dysprosium mit dieser Isotherme konstruiert (Abbildung 79). Das Diagramm zeigt, dass sich Dysprosium theoretisch mittels einer dreistufigen Gegenstromextraktion bei einem Phasenverhältnis A:O = 3:1 vollständig aus der Ausgangslösung extrahieren lässt.

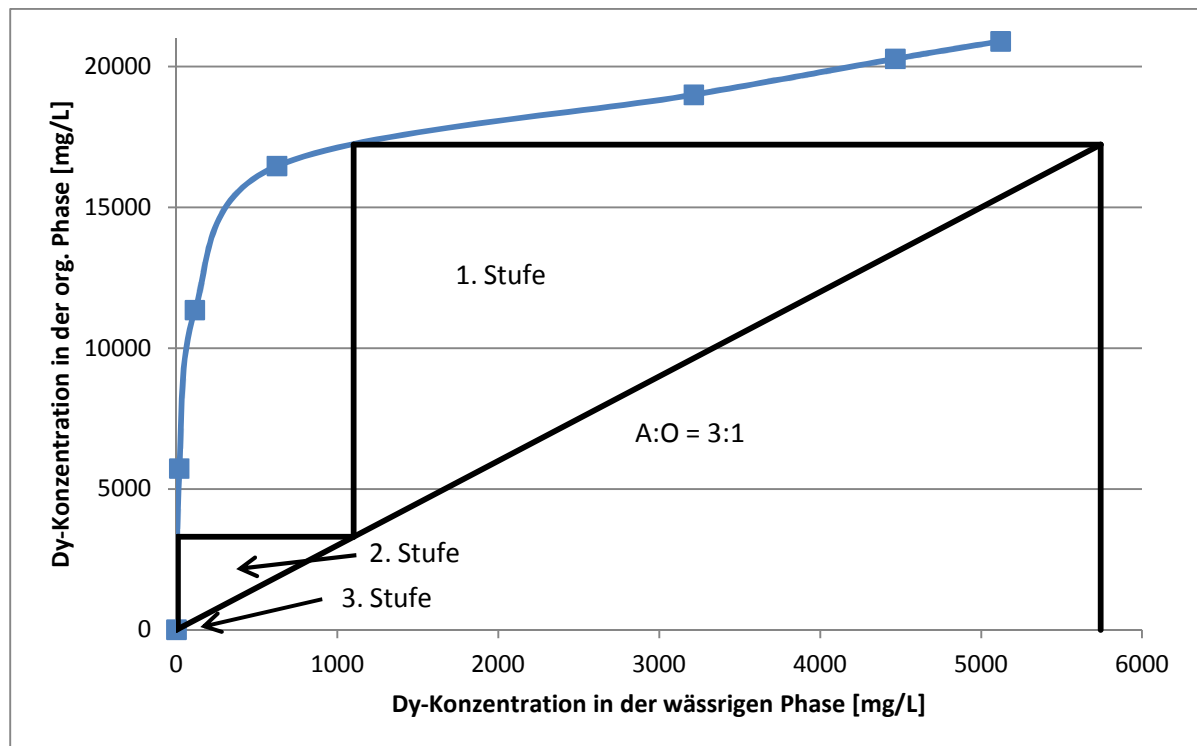


Abbildung 79: McCabe-Thiele-Diagramm für die vollständige Extraktion von Dy bei pH 1

Um die Praktikabilität des gewählten Phasenverhältnisses und die Notwendigkeit der höheren Modifikerkonzentration zu validieren, wurde das Extraktionsverhalten noch einmal in einem pH-Bereich von 0,7 bis 1,1 bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:3 mit zwei organischen Phasen, die 5 bzw. 10 Vol.-% 1-Decanol enthielten, bestimmt (Abbildung 80 & Abbildung 81). Des Weiteren sollten über diese Versuchsreihen eventuell auftretende Veränderungen im Extraktionsverhalten durch die höhere Modifikerkonzentration aufgedeckt werden.

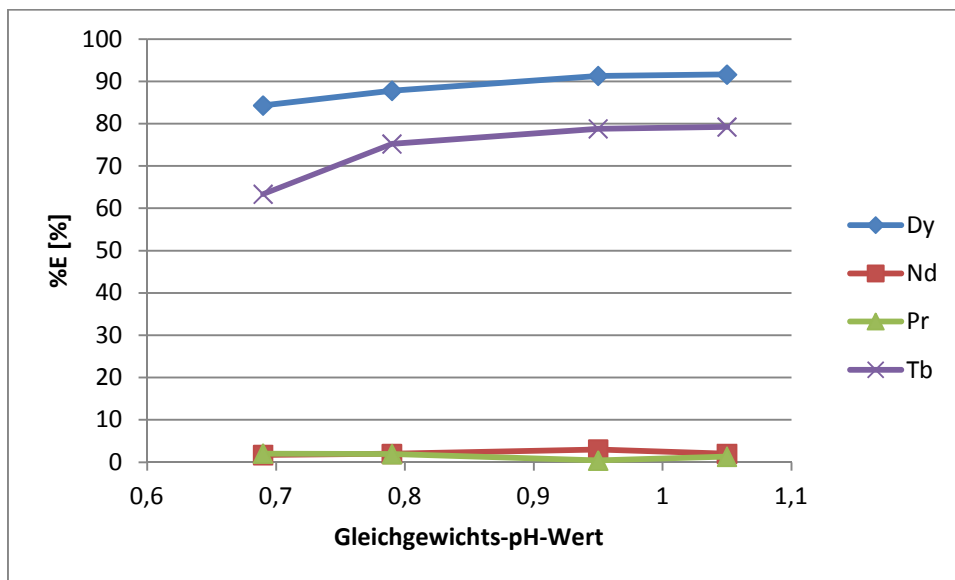


Abbildung 80: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb bei einem Phasenverhältnis A:O = 3:1, einer Kontaktzeit von 60 s und einer Modifikerkonzentration von 5 Vol.-% 1-Decanol

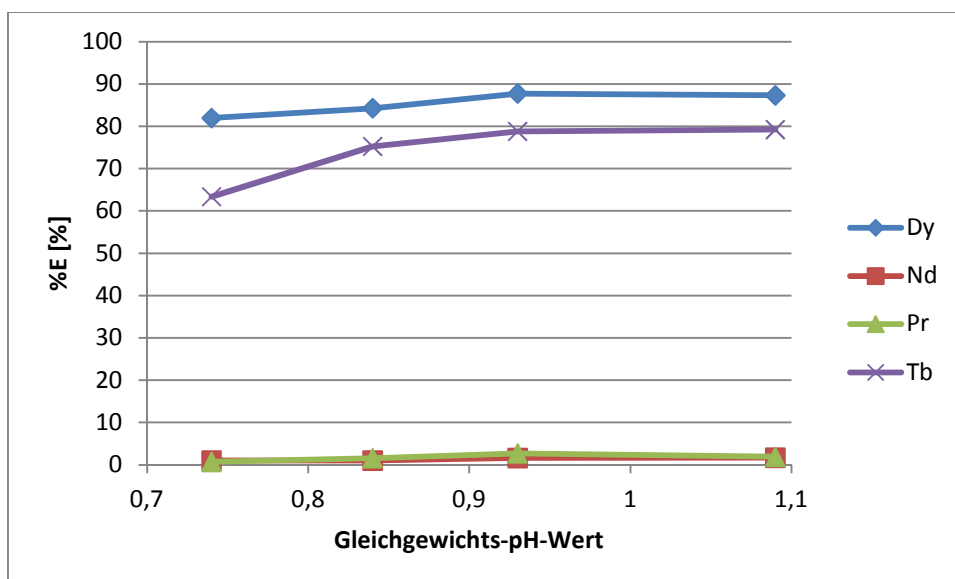


Abbildung 81: Einfluss des Gleichgewichts-pH-Wertes auf die Extraktion von Dy, Nd, Pr und Tb bei einem Phasenverhältnis A:O = 3:1, einer Kontaktzeit von 60 s und einer Modifikerkonzentration von 10 Vol.-% 1-Decanol

Die Ergebnisse der Versuchsreihen zeigen, dass das Extraktionsverhalten im Rahmen der Versuchs- und Messgenauigkeiten nahezu identisch ist. Allerdings waren die Phasentrennung und -stabilität bei einer Modifikonzentration von 10 Vol.-% 1-Decanol besser, weswegen diese Konzentration für alle weiteren Experimente gewählt wurde. Auf eine detaillierte Untersuchung der notwendigen Modifikonzentration wurde im Rahmen der Untersuchungen verzichtet, weil das Hauptaugenmerk auf der Bestimmung der notwendigen Stufenanzahl für eine möglichst vollständige Trennung der schweren von den leichten Seltenen Erden lag.

4.4.2.2.3 Übertragung der Extraktion auf die Mixer-Settler-Anlage

Für das erste Experiment auf der Mixer-Settler-Anlage wurden die im vorherigen Kapitel bestimmten Parameter gewählt. Aus der Aufenthaltsdauer von 60 s in den Mixern resultierte ein Gesamtvolumenstrom von 7,2 L/h (5,4 L/h wässrige Phase + 1,8 L/h organische Phase) sowie eine Aufenthaltszeit in den Settlern von 240 s. Die organische Phase wurde vor der Extraktion zu 28,5 % verseift, was einem pH-Wert von 1 in einer einstufigen Extraktion entspricht. Als Minimalziel wurde eine Dysprosiumextraktion > 99,5 % definiert.

Während der Durchführung dieses und auch der folgenden Experimente konnte in allen Stufen eine gute Phasentrennung beobachtet werden. Des Weiteren traten keine Probleme mit der Phasenstabilität wie Ausbildung einer dritten Phase, Gelbildung etc. auf. Zum Erreichen weitgehend konstanter Seltenerdkonzentrationen im Extraktionsraffinat waren je nach Startkonfiguration zwischen drei und vier Stunden nötig. Die folgenden Versuche wurden über je sechs Stunden betrieben.

Im ersten Experiment war die Dysprosiumextraktion in allen Stufen deutlich geringer als angestrebt. Die Gesamtextraktion betrug ca. 90 %. Dieses Ergebnis liegt im Wesentlichen an zu niedrigen pH-Werten in den Stufen, die in der ersten Stufe 0,89, in der zweiten Stufe 0,80 und in der dritten Stufe 1,03 betrugen. Die niedrigen pH-Werte lassen sich durch unterschiedliche Gleichgewichte in einer mehrstufigen Gegenstromextraktion im Vergleich zu einer einstufigen Extraktion erklären.

Um das Problem zu lösen, würde normalerweise der pH-Wert in jedem Mixer kontrolliert und bei Bedarf mit Natronlauge bzw. Salzsäure korrigiert werden. Da dies in der verwendeten Mixer-Settler-Anlage konstruktiv bedingt aber nicht möglich und aufgrund der Anlagengröße auch nur schwierig zu regeln ist, musste ein anderer Weg gefunden werden, die Extraktion zu verbessern. In einem ersten Schritt wurde daher im nächsten Experiment das Phasenverhältnis auf A:O = 2,5:1 (5,14 L/h wässrige Phase + 2,06 L/h organische Phase) gesenkt und der Verseifungsgrad leicht auf 30 % erhöht. Ein Wert von über 30 % wurde zu diesem Zeitpunkt aufgrund möglicher Probleme mit der Phasenstabilität vermieden. Diese Einstellungen führten zu einer

Gesamtextraktion von 93 % bei annähernd gleichen pH-Werten in den Stufen wie im vorherigen Experiment.

Um eine weitere Erhöhung des Verseifungsgrades zu vermeiden, wurde als nächstes die Möglichkeit überprüft, die Gesamtextraktion mittels einer vierten Stufe bei ansonsten gleichen Bedingungen wie im vorherigen Experiment zu verbessern. Da die Stufeneffizienz von Mixer-Settlern typischerweise zwischen 0,9 und 1 liegt [44], kann eine weitere Stufe die Gesamtextraktion erhöhen. Obwohl die pH-Werte in allen Stufen unter 1 lagen (1. Stufe: 0,84; 2. Stufe: 0,59; 3. Stufe: 0,6; 4. Stufe: 0,89), konnte eine Dysprosiumextraktion von ca. 95 % erreicht werden, die damit aber immer noch deutlich unterhalb des Minimalziels von 99,5 % lag.

Aufgrund des offensichtlichen pH-Wertproblems und der unzureichenden Wirkung der bis dahin ergriffenen Maßnahmen, erfolgte im nächsten Experiment eine Erhöhung des Verseifungsgrades trotz möglicher Probleme mit der Phasenstabilität auf 35 %. Phasenverhältnis und Stufenanzahl wurden bei A:O = 2,5:1 bzw. 4 belassen. Diese Bedingungen führten zu einem deutlichen pH-Anstieg in allen Stufen (1. Stufe: 0,85; 2. Stufe: 1,08; 3. Stufe: 1,28; 4. Stufe: 1,40), ohne dass Probleme mit der Phasentrennung und -stabilität zu beobachten waren. Durch den pH-Anstieg konnte auch die Dysprosiumextraktion deutlich auf 99,93 % angehoben werden. Das Extraktionsraffinat enthielt noch 4 mg/L Dysprosium, 20.900 mg/L Neodym und 850 mg/L Praseodym. Terbium lag unter der Nachweisgrenze von 0,5 mg/L.

Obwohl im letzten Experiment eine sehr gute Dysprosiumextraktion erreicht wurde, bestand immer noch Unsicherheit darüber, wie sich die Extraktion über einen längeren Zeitraum verhält. Während nach sechs Stunden in der vierten Stufe (Ausfluss Extraktionsraffinat) nahezu konstante pH-Werte und Seltenerdkonzentrationen auftraten, wurden in den anderen Stufen noch keine Gleichgewichtszustände erreicht. Daher fand als nächstes die Planung und Durchführung eines 30-stündigen Experimentes mit fast denselben Parametern wie im vorherigen Experiment statt. Lediglich der Verseifungsgrad wurde noch einmal leicht auf 35,5 % angehoben, um im Rahmen der Nachweisgrenzen für Tb (0,5 mg/L) und Dy (2 mg/L) eine möglichst vollständige Extraktion dieser Elemente zu erreichen.

Abbildung 82 zeigt die Verläufe der Seltenerdkonzentrationen sowie der pH-Werte in allen vier Stufen über das gesamte Experiment. Die Werte der vierten Stufe bestätigen die Ergebnisse der vorherigen Experimente, wonach die Anlage nach ca. fünf Stunden einigermaßen konstante Ablaufwerte erreicht. Danach sind nur noch sehr geringe Änderungen feststellbar, nach zehn Stunden bleiben sowohl pH-Wert als auch die Seltenerdkonzentrationen konstant. Bis Stunde 10 lag die Dysprosiumkonzentration noch knapp über der Nachweisgrenze von 2 mg/L und die Neodymkonzentration stieg von 17,8 g/L auf 20,2 g/L. Die Terbiumkonzentration fiel bereits nach einer Stunde unter die Nachweisgrenze von 0,5 g/L, während die Praseodymkonzentration

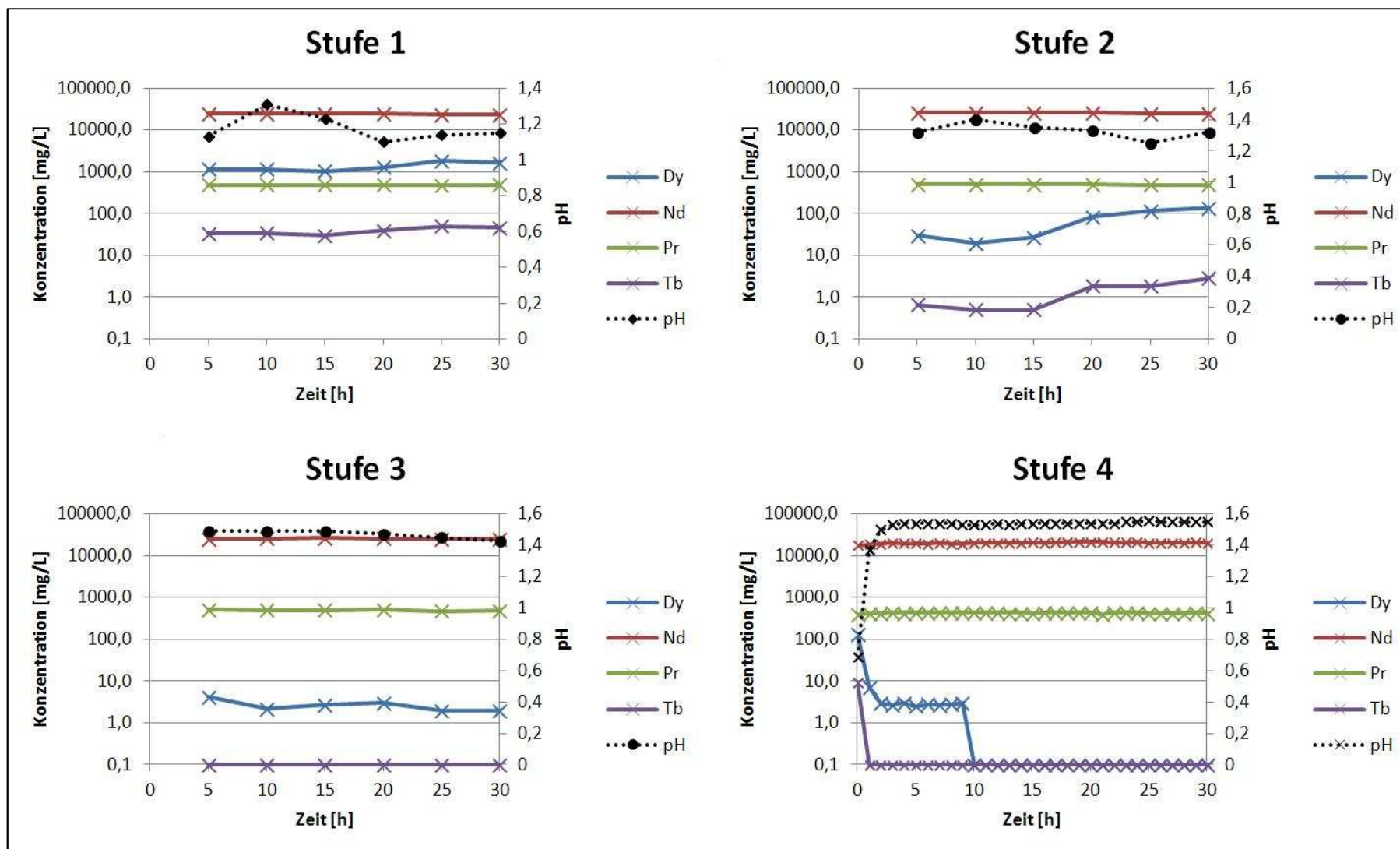


Abbildung 82: Seltenerdkonzentrationen und pH-Werte in allen vier Stufen im Verlauf des Extraktionsexperimentes

nach drei Stunden konstante Werte um 0,43 g/L erreichte. Der pH-Wert blieb ab Stunde 3 konstant bei $1,54 \pm 0,01$. Der höhere pH-Wert im Vergleich zum letzten Experiment hat offensichtlich dazu geführt, dass die schweren Seltenerdelemente in diesem Experiment im Rahmen der Nachweisgrenzen vollständig extrahiert worden sind. Der Anteil der leichten Seltenerdelemente am Gesamtseltenerdinhalt des Extraktionsraffinats beträgt somit mindestens 99,988 %.

Im Gegensatz zur vierten Stufe zeigten die anderen drei Stufen über das gesamte Experiment leichte Schwankungen beim pH-Wert und den Konzentrationen, insbesondere im Fall der schweren Seltenerdelemente. Diese wirkten sich jedoch nicht auf die Gesamtextraktion aus. In den Stufen 1 und 2 wurde ein stetiger Anstieg der Tb- und Dy-Konzentrationen ab Stunde 15 gemessen, der mit einem jeweils sinkenden pH-Wert korrespondiert. Im Gegensatz dazu blieben die Pr- und Nd-Konzentrationen in den Stufen 1 – 3 mit Werten um 0,5 g/L bzw. 25 g/L ziemlich konstant.

Die beladene organische Phase enthielt 0,03 g/L Pr, 1,85 g/L Nd, 0,28 g/L Tb und 14,3 g/L Dy. Die Gesamtbeladung entspricht damit ca. 60 % der theoretischen Beladungskapazität bezogen auf die dimere Form des Extraktionsmittels (vgl. Gleichung 18). Deutlich höhere Beladungen sind nicht möglich, da die organische Phase bei einem Experiment, in dem die Organik versehentlich zu stark verseift wurde, bei pH 1,7 in der vierten Stufe starke Gelbildung und erhebliche Probleme bei der Phasentrennung zeigte.

Betrachtet man die beladene organische Phase und die Konzentrationen im Extraktionsraffinat, lässt sich zusammenfassend sagen, dass sowohl eine sehr gute Extraktion der schweren Seltenerdelemente als auch eine gute erste Trennung erreicht werden konnte. Während Pr und Nd aus dem Extraktionsraffinat direkt als Oxalate ausgefällt werden können, muss die beladene organische Phase noch gewaschen und gestrippt werden, bevor auch eine Fällung von Tb und Dy möglich ist.

4.4.2.3 Waschen

Während der Extraktion von Tb und Dy gelangen auch geringe Mengen Pr und Nd in die organische Phase, die aus dieser wieder entfernt werden müssen, bevor das Strippen von Tb und Dy erfolgen kann. Für die Untersuchungen zum Waschen wurde die beladene organische Phase aus dem vorherigen Extraktionsexperiment ab Stunde 10 verwendet. Als Waschlösung fand verdünnte Salzsäure Anwendung. Für die Abschätzung von Phasenverhältnis und Stufenanzahl wurde wieder die McCabe-Thiele-Methode verwendet. Aufgrund der geringeren Extraktionsaffinität von Pr und seiner geringen Konzentration, ist die Waschisotherme nur für Nd dargestellt. Die Isotherme wurde durch wiederholten Kontakt der beladenen organischen Phase

mit frischer Waschlösung bei einem konstanten Phasenverhältnis A:O = 1:6 (20 mL:120 mL) aufgenommen.

Es zeigte sich, dass drei theoretische Stufen für ein vollständiges Auswaschen von Nd bei einem Phasenverhältnis A:O von 1:3 bei einem Gleichgewichts-pH-Wert von 0,1 notwendig sind (Abbildung 83). Ein Waschen bei höheren pH-Werten ist möglich, führt aber zu ungünstigen Phasenverhältnissen, die einen hohen Recyclingstrom zur Folge haben. Aus technischen Gründen sind deutlich niedrigere Phasenverhältnisse nicht möglich.

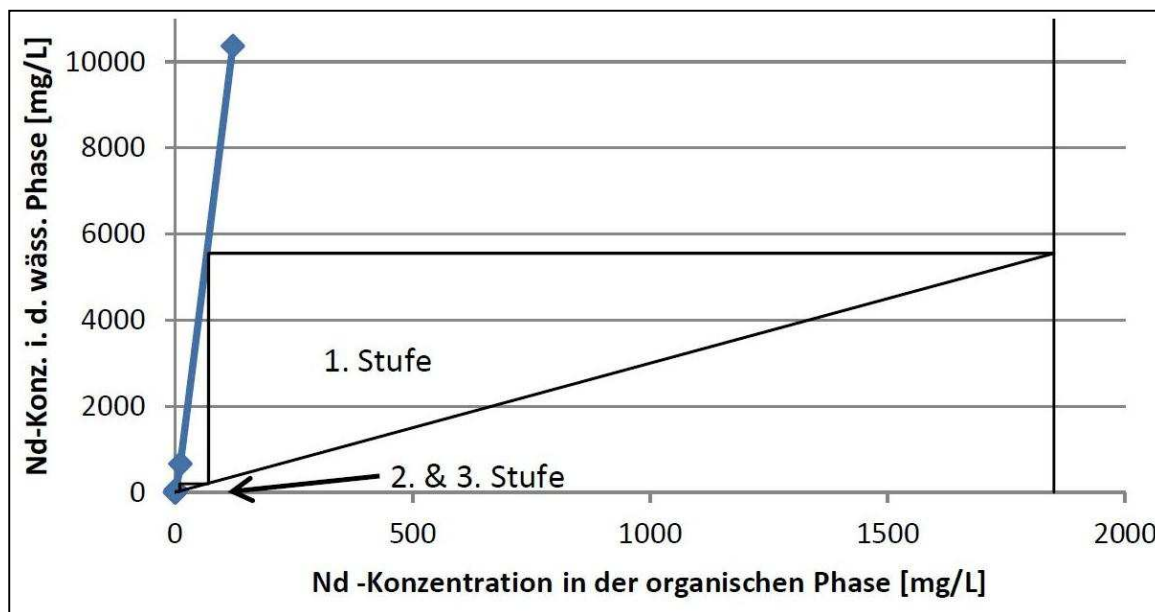


Abbildung 83: McCabe-Thiele-Diagramm für ein vollständiges Auswaschen von Nd bei pH 0,1

Aufgrund der praktischen Stufeneffizienz von unter eins und fehlender pH-Kontrolle, weichen die tatsächlich verwendeten Parameter etwas von der theoretischen Auslegung ab. Aufgrund vorheriger Erfahrungen mit Waschexperimenten wurden wieder vier Stufen verwendet. Des Weiteren erfolgte eine leichte Anhebung des Phasenverhältnisses auf A:O = 1:2,5. Als Waschlösung wurde 1,5 M Salzsäure verwendet, da in einem vorherigen Experiment ein fast vollständiges Auswaschen von Nd mit 1,25 M Salzsäure bei einer etwas niedrigeren Nd-Konzentration in der organischen Phase gelungen war.

Das Waschexperiment erfolgte aufgrund der begrenzten Menge an beladener organischer Phase nur sechs Stunden lang, in denen kein vollständiges Gleichgewicht erreicht wurde. Ein vollständiges Auswaschen von Pr und Nd fand aber über die gesamte Laufzeit des Experimentes im Rahmen der Nachweisgrenzen von 1 mg/L bzw. 2 mg/L statt. Die Nd-Konzentration fiel im Verlauf des Experiments im Waschraffinat von 8 g/L auf Werte um 4,5 g/L ab Stunde vier. Der Grund für diesen Abfall liegt in der Startkonfiguration, in der sich in der Anlage ein Überschuss an Säure und in allen Kammern die voll beladene organische Phase befindet. Unglücklicherweise

zeigen die Messwerte, dass neben Nd und Pr auch bis zu 85 % des Dysprosiums aus der beladenen Organik gestrippt wurden. Die pH-Werte in den einzelnen Stufen lagen am Ende des Versuchs um den angestrebten pH-Wert von 0,1 (I: pH -0.06; II: pH 0.00; III: pH 0.05; IV: pH 0.22).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der verwendeten Konfiguration Pr und Nd im Rahmen der Nachweisgrenzen vollständig aus der organischen Phase extrahiert werden konnten und somit eine vollständige Trennung der schweren von den leichten Seltenerdelementen gelungen ist. Allerdings hat sich das Waschen mit Säure als ineffizient erwiesen, da die Menge an Tb und Dy, die in den Strippkreislauf gelangt, im Vergleich zur Menge im Waschraffinat, das normalerweise in der Extraktion recycelt wird, sehr klein ist. Selbst bei etwas höheren pH-Werten ist die Dysprosiumextraktion noch hoch. In vorherigen Untersuchungen wurde beispielsweise ein 97 %iges Auswaschen von Nd bei einem 47 %igen Auswaschen von Dysprosium erreicht. Daher sollten zukünftige Untersuchungen anstelle eines Waschens mit Säure ein Waschen mit Hilfe einer Verdrängungsreaktion untersuchen (vgl. Gleichung 19).

4.4.2.4 Strippen

Der letzte Schritt des Solventextraktionsprozesses ist das Strippen von Tb und Dy aus der gewaschenen organischen Phase. Für das Experiment wurde die gesamte gewaschene organische Phase benutzt. Um ein geeignetes Phasenverhältnis und die notwendige Stufenanzahl zu ermitteln, wurde wieder die McCabe-Thiele-Methode angewendet. Die Daten für die Isotherme basieren auf einem wiederholten Kontakt der gewaschenen Organik mit frischer Stripplösung bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:4 (20 mL:80 mL). Die Salzsäurekonzentration betrug 5 M in Anlehnung an vorherige Experimente und Literaturdaten. Das McCabe-Thiele-Diagramm wurde nur für Dy konstruiert, da die Tb-Konzentration deutlich geringer ist und Tb eine niedrigere Ordnungszahl besitzt. Wie Abbildung 84 zeigt, sind theoretisch drei Stufen für ein vollständiges Strippen von Dysprosium bei einem Phasenverhältnis A:O = 1:3 notwendig. Basierend auf dieser Abschätzung wurde ein sechsstündiges Extraktionsexperiment mit 5 M HCl durchgeführt. Lediglich die Stufenanzahl wurde auf vier erhöht, um die reale Stufeneffizienz von unter eins auszugleichen.

Obwohl ein weitestgehend vollständiges Strippen von Dy ab Stunde eins erreicht werden konnte, fand wiederum aufgrund der zu geringen Menge an gewaschener Organik keine vollständige Gleichgewichtseinstellung statt. Die Dy-Konzentration im Auslauf stieg innerhalb der ersten Stunde steil an und bewegte sich dann zwischen 7,7 g/L und 9,3 g/L mit sinkender Tendenz am Ende des Experiments. Der Grund für die hohen Dy-Konzentrationen liegt wiederum in der Startkonfiguration, in der die Anlage mit Stripplösung und gewaschener organischer Phase befüllt wurde. Im Gleichgewicht wäre aufgrund der Dy-Konzentration von 2,5 g/L in der organischen

Phase und dem Phasenverhältnis von A:O = 1:3 eine Dy-Konzentration von ca. 7,5 g/L zu erwarten gewesen.

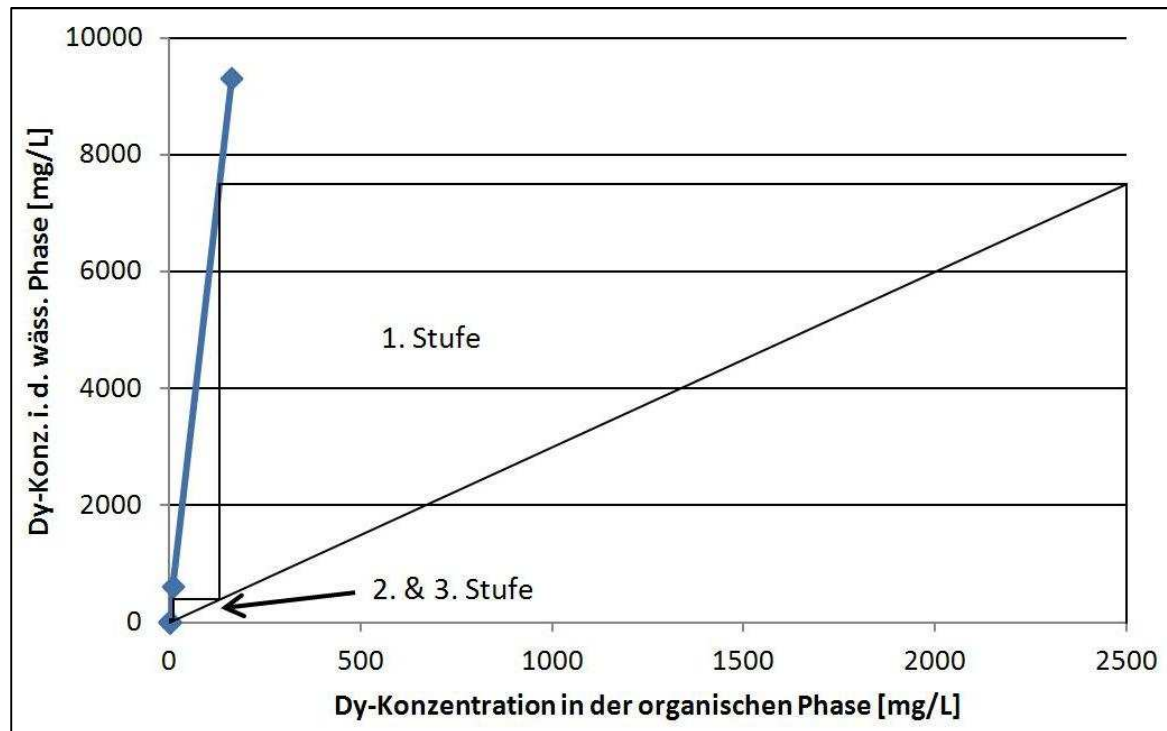


Abbildung 84: McCabe-Thiele-Diagramm für ein vollständiges Strippen von Dy mit 5 M HCl

4.4.2.5 Fazit Verfahren 3

Die Entwicklung von Verfahren 3 hat gezeigt, dass eine gruppenweise Trennung der in NdFeB-Magneten enthaltenen Seltenerdelemente in leichte und schwere Seltenerdelemente mit verhältnismäßig geringem Aufwand möglich ist. Der entwickelte 12-stufige Prozess ist in Abbildung 85 zusammengefasst. Gegenüber der ersten Abschätzung (vgl. Abbildung 76) ausschließlich auf Grundlage von Laborversuchen im Scheidetrichter, haben sich nur relativ geringe Abweichungen ergeben.

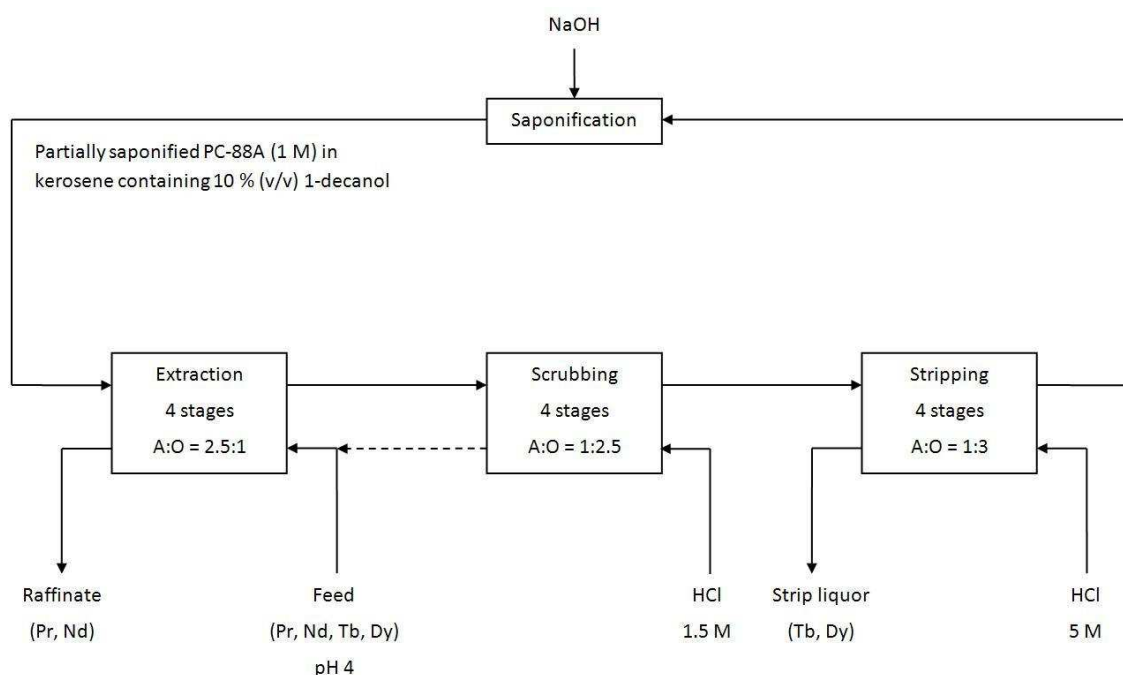


Abbildung 85: Verfahrensfließbild für die Trennung von Tb und Dy von Pr und Nd mit PC-88A. Ein Recycling des Waschraffinats ist bisher nicht untersucht worden.

Trotz fehlender pH-Kontrolle ist es gelungen, Tb und Dy vollständig im Rahmen der Nachweisgrenzen von 0,5 mg/L bzw. 2 mg/L aus der Feed-Lösung zu extrahieren. Daher sollte eine weitere Optimierung der Extraktion auf einer größeren Mixer-Settler-Anlage erfolgen, die zum einen eine bessere Prozesskontrolle, insbesondere des pH-Wertes in den einzelnen Stufen, erlaubt und zum anderen ein stabileres Gesamtverhalten aufweist.

Die Untersuchungen zum Auswaschen von Pr und Nd aus der beladenen organischen Phase mit verdünnter Salzsäure haben die prinzipielle Durchführbarkeit gezeigt, allerdings hat sich die Methode aufgrund der hohen, ungewollten Co-Extraktion von Dysprosium als sehr ineffektiv erwiesen. Daher sind vor einem „Scale up“ weiterführende Untersuchungen zum Waschen mit einer dysprosiumhaltigen Lösung (i. d. R. wird hierfür ein Teil Stripplösung verwendet) empfehlenswert, um die leichten Seltenerdelemente mit einer Verdrängungsreaktion gemäß Gleichung 19 aus der beladenen organischen Phase zu waschen.

Nach einer Neukonzeptionierung des Waschkreislaufes ist es auch notwendig jenen des Strippvorganges neu auszulegen, da zu erwarten ist, dass die Dy-Konzentration der organischen Phase nach einer Verdrängung des Pr und Nd bei ca. 15 g/L liegt. Dies dürfte zu einem deutlich höheren Säureverbrauch und einer Änderung des Phasenverhältnisses führen.

Im Vergleich zur Primärproduktion weist der entwickelte Prozess trotz weiteren Optimierungspotentials bereits erhebliche Vorteile auf. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Recycling von NdFeB-Abfällen die Möglichkeit bietet, (teil)separierte Seltenerdprodukte mit deutlich reduziertem Aufwand zu produzieren als dies aus primären Quellen möglich ist (vgl. Kap. 2.1.4.5). Die geringere Anzahl an Trennstufen ist dabei nicht nur eine Folge der kleineren Anzahl an Elementen, sondern auch eine Folge der Lücke von vier Elementen zwischen ^{60}Nd und ^{65}Tb , die in der Natur nicht existiert, und die Trennung aufgrund des verhältnismäßig großen Unterschiedes in den entsprechenden Ionenradien im Vergleich zu benachbarten Seltenerdelementen deutlich vereinfacht (vgl. Abbildung 77). Ein weiterer großer Vorteil des Recyclings ist die Abwesenheit radioaktiver Elemente wie Thorium und Uran, die in fast allen seltenerdhaltigen Erzen vorkommen (vgl. Kap. 2.1.3).

Diesen Vorteilen steht allerdings eine Reihe an Problemen gegenüber, die eine zeitnahe Umsetzung dieses oder ähnlicher Verfahren in Europa erschweren.

Die derzeit anfallenden Mengen an NdFeB-Abfällen in Europa sind für eine industrielle Umsetzung zu gering und werden von den Partnern im MORE-Projekt auf nicht mehr als 100 t pro Jahr geschätzt. Diese Einschätzungen wurden in Interviews, die der Projektpartner Fraunhofer ISI im Rahmen des MORE-Projektes durchgeführt hat, von wichtigen Akteuren auf dem Gebiet (u. a. Molycorp, Treibacher) weitgehend geteilt. Allerdings hat eine Wirtschaftlichkeitsabschätzung im MORE-Projekt auch gezeigt, dass das Recycling von NdFeB-Abfällen in Zukunft bei entsprechender Marktdurchdringung der Elektromobilität durchaus ein interessantes Geschäftsfeld werden könnte [29].

Aus technischer Sicht ist der zwischen 0 und 10 Gew.-% variierende Dy-Gehalt der Magnete ein großes Problem, da ein Solventextraktionsprozess auf eine bestimmte Dy-Konzentration ausgelegt werden muss. Des Weiteren ist es extrem wichtig, dass eine vollständige Trennung von NdFeB- und SmCo-Abfällen stattfindet, da Sm auch in kleinen Mengen die Eigenschaften von NdFeB-Magneten negativ beeinflusst. Eine Separation von Sm ist zwar technisch möglich, aber aufgrund der Position von ^{62}Sm zwischen ^{60}Nd und ^{65}Tb würde der Trennprozess wieder deutlich aufwändiger werden.

Ein weiteres Hemmnis besteht darin, dass derzeit in Europa keine Reduktion von Seltenerdmetallen stattfindet. Zwar plant die Firma Less Common Metals, eine Tochterfirma der

Great Western Minerals Group, die Reduktion von Seltenerdmetallen in Großbritannien durchzuführen. Ob und wann dies aber tatsächlich im industriellen Maßstab stattfindet, ist derzeit nicht bekannt [29].

5 Bilanzierung der Verfahren

In diesem Kapitel erfolgt abschließend die Bilanzierung der Prozesse, soweit dies im jetzigen Entwicklungsstadium sinnvoll ist. Betrachtet werden dabei ausschließlich Stoffströme, eine Abschätzung des Energieverbrauchs der einzelnen Verfahrensschritte hat bisher noch nicht stattgefunden.

Als Grundlage für die Bilanzierung dient ein generischer Magnet (Tabelle 26), der im MORE-Projekt sowohl für die Lebenszyklusanalyse [73] als auch für Wirtschaftlichkeitsberechnungen [29] herangezogen wurde. Es handelt sich dabei um einen Magneten mit hohem Dysprosiumgehalt, der typisch für Magnete aus Elektromotoren ist. Im Folgenden beziehen sich alle Angaben auf 1.000 kg Magnetschrott mit der in Tabelle 26 angegebenen Zusammensetzung.

Tabelle 26: Generische Zusammensetzung des im MORE-Projekt zur Lebenszyklusanalyse verwendeten Magneten

Nd	Dy	Fe	Co	B
20 %	10 %	67 %	2 %	1 %

5.1 Laugung, Eisen- und Cobaltfällung

Da die ersten drei Prozessschritte – Laugung, Eisen- und Cobaltfällung – in allen Prozessen identisch sind, werden diese getrennt von der Rückgewinnung der Seltenerdelemente betrachtet. Abbildung 86 zeigt die wesentlichen Stoffströme sowie die ungefähren Konzentrationen von Eisen, Cobalt und den Seltenerdelementen nach jedem Prozessschritt. Nicht eingezeichnet sind die Filtrationen nach Eisen- und Cobaltfällung sowie die Zugabe von 0,74 m³ Spülwasser, um die Seltenerdverluste durch die Restfeuchte der Filterkuchen, insbesondere beim Akaganeit, zu verringern. Bei den Berechnungen wurde aufgrund der experimentellen Daten davon ausgegangen, dass das Eisen zu 100 % in den Akaganeit überführt wird und Cobalt und die Seltenerdelemente je zu 90 % in die entsprechenden Stoffströme gelangen.

Abbildung 86 macht noch einmal deutlich, dass ein Großteil der eingesetzten Chemikalien für die Auflösung des Eisens und die anschließende Eisenfällung benötigt wird. Dagegen sind die für die Cobalt- und Seltenerdfällung (vgl. Kap. 5.2.1) benötigten Mengen relativ gering. Bei der Einordnung der Ergebnisse muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich bei den Seltenerdelementen um Metalle handelt, deren Primärgewinnung durch komplexe Prozessketten mit hohen Umweltbelastungen gekennzeichnet ist (vgl. Kap. 2.1.4). Die im MORE-Projekt durchgeführte Lebenszyklusanalyse für NdFeB-Magnete kommt aufgrund der vorliegenden Daten daher zu dem Schluss, dass die entwickelten Recyclingprozesse trotz des hohen

Chemikalienverbrauchs eindeutig vorteilhaft gegenüber der Primärproduktion sind, wobei gewisse Vorteile wie die Abwesenheit radioaktiver Elemente noch nicht berücksichtigt sind [73].

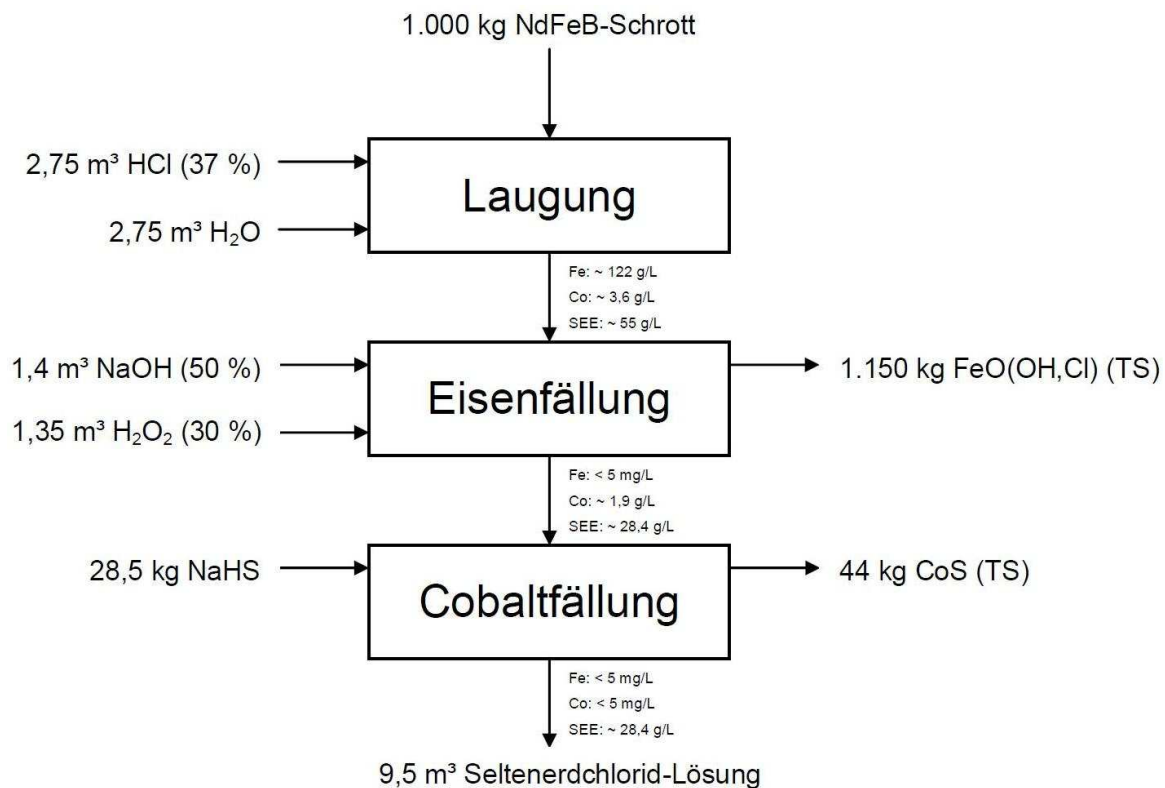


Abbildung 86: Wesentliche Stoffströme sowie ungefähre Konzentrationen von Eisen, Cobalt und den Seltenerdelementen in den ersten drei Prozessschritten der entwickelten Recyclingprozesse

5.2 Rückgewinnung der Seltenerdelemente

Für die Fällung der Seltenerdelemente in Form von Oxalaten werden ca. 450 kg $C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$ pro Tonne NdFeB-Schrott benötigt. Es entstehen 569,8 kg Seltenerdoxalat, die sich durch Glühen in 330,5 kg Mischoxid umwandeln lassen, das zu 221,5 kg aus Nd_2O_3 und zu 109 kg aus Dy_2O_3 besteht. Durch Zersetzung des Oxalats werden 264 kg CO_2 frei. Die Abwassermenge von Prozess 1 liegt bei ca. 10 m³ pro Tonne Magnete.

Auf eine Bilanzierung der fraktionierten Fällung (Prozess 2) wird an dieser Stelle verzichtet, da hierfür nicht genug belastbare Daten aller Prozessschritte vorliegen. Der Grund liegt darin, dass die Entwicklung im Labormaßstab aufgrund des eingeschränkten Nutzens beendet wurde (vgl. Kap. 4.3.3).

Eine Bilanzierung der Solventextraktion ist zum jetzigen Zeitpunkt vornehmlich aus zwei Gründen noch nicht sinnvoll. Zum einen werden sich die Volumenströme mit einer Neuauslegung des Waschkreislaufes, die auch eine Neudimensionierung des Strippkreislaufes erfordern wird, erheblich ändern. Zum anderen existieren noch keine Daten zu den Verlusten an organischer

Phase. Hierfür auf Literaturdaten zurückzugreifen ist wenig sinnvoll, da es nur sehr wenige zugängliche Informationen zu den Verlusten von industriellen Solventextraktionsanlagen gibt und die tatsächlichen Verluste von einer Vielzahl von Parametern abhängen (u. a. den Prozessbedingungen wie pH-Wert, Temperatur etc., den eingesetzten Kontaktoren sowie Art und Umfang der Organikrückgewinnung aus den wässrigen Phasen) [44].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Hauptziel der Arbeit war die Entwicklung eines hydrometallurgischen Recyclingverfahrens für gesinterte NdFeB-Magnete. Ein besonderer Schwerpunkt lag dabei auf der Rückgewinnung sowie der gruppenweisen Trennung der in den Magneten enthaltenen Seltenerdelemente Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es, ein möglichst umfassendes Verständnis des Themenkomplexes „Seltene Erden“ zu erlangen, um die entwickelten Verfahren innerhalb dieses Themenkomplexes einordnen und bewerten zu können. Hierzu wurden im ersten Teil der Arbeit zuerst die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Seltenerdelemente, ihr Vorkommen in der Natur sowie ihre Gewinnung ausgehend vom Bergbau bis hin zur Metalldarstellung beschrieben. Weiterhin wurde auf Herstellung, Verwendung und Recycling von NdFeB-Magneten eingegangen.

Eine wichtige Erkenntnis der Beschäftigung mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Seltenerdelemente war, dass diese in den physikalischen im Gegensatz zu den viel zitierten chemischen Eigenschaften erhebliche Unterschiede aufweisen. So unterscheiden sich bspw. die Schmelzpunkte, Dichten und Dampfdrücke signifikant, woraus u. a. die Notwendigkeit verschiedener Reduktionsverfahren für die einzelnen Elemente resultiert.

Eine Betrachtung der Vorkommen hat gezeigt, dass die Seltenerdelemente, deren Gesamtgehalt in der Erdkruste ca. 0,01 Gew.-% beträgt, global gut verteilt sind, auch wenn China die größten Reserven besitzt. Des Weiteren ist aufgrund der geschätzten Reserven von ca. 114 Mio. t und des derzeitigen Verbrauchs von ca. 110.000 t/a in den nächsten Jahrzehnten nicht mit einer geologischen Knappheit zu rechnen. Die Produktion der leichten Seltenerdelemente beruht heute überwiegend auf der Förderung von Bastnäsit (SEFCO_3), die schweren werden überwiegend aus chinesischen Ionenadsorptionstonen gewonnen. Die Gewinnung aus Monazit ($((\text{SE,Th})\text{PO}_4)$) findet aufgrund des hohen Thoriumgehaltes nur noch in geringem Umfang statt. Daneben spielt die Gewinnung aus komplexen Ta-Nb-Ti-SE- und Uranerzen eine gewisse Rolle.

Der Abbau der Erze erfolgt überwiegend im Tagebau, Ionenadsorptionstone werden durch In-situ-Laugung ausgebeutet. Wie viele andere Sondermetalle auch, sind die Seltenerdelemente häufig nur ein Nebenprodukt des Abbaus anderer Metalle. Nach der Aufbereitung werden die Erzkonzentrate je nach Mineral sauer oder alkalisch aufgeschlossen und die Seltenerdelemente anschließend durch selektive Fällungen und/oder Solventextraktion von radioaktiven Elementen und weiteren Verunreinigungen als Gruppe getrennt. Anschließend erfolgt eine weitere Raffination und Trennung über Solventextraktion. Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit der dreiwertigen Seltenerdelemente sind hierfür viele Solventextraktionskreisläufe mit insgesamt mindestens einigen hundert Trennstufen erforderlich. Am Ende der Raffination und Trennung erhält man die Salze oder Oxide der einzelnen Seltenerdelemente. Für Anwendungen, welche die

Seltenerdelemente in metallischer Form benötigen, ist als letzter Schritt noch eine Reduktion notwendig. Als Reduktionsverfahren wird für die leichten Seltenerdelemente überwiegend die Schmelzflusselektrolyse angewendet, während die Elemente mit höheren Schmelzpunkten meistens mittels metallothermischer Reduktion mit Calcium aus den entsprechenden Fluoriden gewonnen werden. Ausnahmen bilden Samarium, Europium und Ytterbium, die sich aufgrund der Stabilität ihrer zweiwertigen Halogenide nur mittels Lanthanothermie aus den entsprechenden Oxiden gewinnen lassen. Auch wenn andere Sondermetalle, z. B. die Platingruppenmetalle, ebenfalls aufwändig zu gewinnen sind, bleibt festzuhalten, dass die Gewinnung der Seltenerdelemente aufgrund der großen Anzahl an chemisch sehr ähnlichen Elementen (16), der Vergesellschaftung mit radioaktiven Elementen sowie aufgrund ihres unedlen Charakters eine besondere Herausforderung darstellt.

Eine der wichtigsten Anwendungen für Seltenerdelemente sowohl nach Menge als auch nach Wert sind Permanentmagnete, insbesondere gesinterte NdFeB-Magnete, welche die stärksten momentan erhältlichen Permanentmagnete sind. Verantwortlich für die magnetischen Eigenschaften ist die starkmagnetische Matrixphase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit einer sehr hohen Sättigungspolarisation und hoher magnetischer Anisotropie. Da reines NdFeB eine relativ niedrige Curietemperatur besitzt sowie sehr korrosionsempfindlich ist, werden die Eigenschaften der Magnetlegierung i. d. R. durch Legieren mit Dysprosium, Terbium (beide zur Erhöhung der Koerzitivfeldstärke), Praseodym (Substitut für Nd) und Cobalt (Erhöhung der Korrosionsstabilität) optimiert und auf die jeweilige Anwendung angepasst. Die wichtigsten Anwendungsgebiete für NdFeB-Magnete sind Festplatten, Synchronmotoren und die Automobiltechnik.

Trotz ihres Einsatzes seit über zwei Jahrzehnten findet derzeit fast kein Recycling im Bereich der Konsumentenabfälle statt. Lediglich Produktionsabfälle werden teilweise in China recycelt. Gründe hierfür liegen u. a. in den lange Zeit günstigen Preisen für Seltenerdmetalle, einer ineffizienten Sammlung und technologischen Schwierigkeiten bei der Extraktion der Magnete aus den verschiedenen Anwendungen. Daher beziehen sich die meisten Veröffentlichungen zum Recycling von NdFeB-Magneten auf Untersuchungen im Labormaßstab. Die wichtigsten Recyclingprozesse lassen sich in Wiederverwendung der Magnetlegierung über Wasserstoffversprödung, pyrometallurgische Recyclingverfahren, Gasphasenextraktion und hydrometallurgische Recyclingverfahren einteilen.

Die Wiederverwendung der Magnetlegierung nach Wasserstoffversprödung ist ein Prozess, der sich nur für sehr sauberen Magnetschrott eignet und bei dem die Zusammensetzung der Legierung nicht beeinflusst werden kann. Vorteilhaft ist der relativ kurze Prozess, nachteilig der

Remanenzverlust von ca. 1 % pro 10 % eingesetzten Recyclingmaterials in den neu produzierten Magneten aufgrund des zusätzlichen Sauerstoff- und Kohlenstoffeintrags aus dem Magnetschrott.

Nach Publikationen zu hydrometallurgischen Verfahren beziehen sich die meisten Veröffentlichungen auf pyrometallurgische Recyclingansätze. Hierzu zählen vor allem Elektroschlacke-Umschmelzen, Flüssigmetallextraktion und die Glasschlackenmethode. Vorteile gegenüber den hydrometallurgischen Verfahren liegen vor allem in der geringeren Anzahl an Prozessstufen, der Vermeidung von Abwasser und darin, dass die Seltenerdelemente mit einigen Technologien in metallischer Form gewonnen werden. Nachteilig ist, dass sich viele Ansätze nur für metallische Abfälle eignen und dass sich die Verfahren teilweise nur für saubere, hochwertige Schrotte eignen.

Die technische Durchführbarkeit der Gasphasenextraktion, bei der Eisen, Cobalt und Bor bei hohen Temperaturen mittels Carbochlorierung in flüchtige Chloride überführt werden, ist zwar gezeigt worden, scheint sich aber aufgrund der aufwändig umzusetzenden Prozessbedingungen nicht durchzusetzen.

Hydrometallurgische Recyclingverfahren verwenden prinzipiell dieselben Prozessschritte wie die Primärproduktion, d. h. Laugung mit starken Mineralsäuren, Fällungen und ggf. Solventextraktion zur Trennung der Seltenerdelemente. Da im MORE-Projekt angestrebt wurde, flexible Prozesse zu entwickeln, die sowohl metallische als auch oxidierte Materialien verarbeiten können und auf verschiedene Verunreinigungen adaptierbar sind, wurde ein hydrometallurgischer Ansatz gewählt, der vor allem auf Untersuchungen des Bureau of Mines des United States Department of the Interior von 1993 aufbaut. Ergänzt wurden die bisherigen Arbeiten im Wesentlichen durch eine Fällung des Eisens als Akaganeit und um eine gruppenweise Trennung der Seltenerdelemente, die bisher nur in China durchgeführt wurde.

In allen drei im MORE-Projekt entwickelten Prozessvarianten erfolgt zuerst das Lösen der Magnete in Salzsäure. Anschließend werden aus der Lösung Eisen als Akaganeit und Cobalt als Cobaltsulfid ausgefällt, bevor die Seltenerdelemente zurückgewonnen werden (vgl. Abbildung 44).

Für die Auflösung der Magnete wurde Salzsäure ausgewählt, auch wenn dies in anderen Mineralsäuren wie Schwefelsäure und Salpetersäure ebenfalls möglich ist. Salpetersäure wurde ausgeschlossen, da kein Bedarf an einer oxidierenden Säure besteht sowie aufgrund ihres hohen Preises. Des Weiteren ist es für die sich anschließende Fällung des Eisens als Akaganeit notwendig, dass das Eisen als Fe^{2+} vorliegt. Schwefelsäure wurde ausgeschlossen, da zum einen die Löslichkeit der Sulfate gegenüber Chloriden und Nitraten deutlich geringer ist und

Schwefelsäure den Einsatz von Natronlauge zur pH-Anhebung aufgrund der ungewollten Bildung von Natrium-Seltenerd-Doppelsulfaten ausschließt.

Das Auflösen findet unter starker Wasserstoffentwicklung statt und ist stark exotherm. Die Reaktion dauert in Abhängigkeit des Zerkleinerungsgrades der Magnete zwischen 30 Minuten (Pulver) und wenigen Stunden (unzerkleinerte Magnete). Die Experimente mit Salzsäure zeigten, dass sich Feststoffkonzentrationen von bis zu 180 g/L bei Verwendung von 6 M HCl erreichen lassen. Bei höheren Konzentrationen bildet sich Eisen(II)chlorid.

Auch wenn eine selektive Fällung der Seltenerdelemente aus der Laugelösung in Form von Oxalaten bzw. Doppelsulfaten möglich ist, lassen sich höhere Reinheiten erreichen, wenn Eisen und Cobalt vor der Fällung der Seltenerdelemente entfernt werden. Daher fand auch hierfür die Entwicklung geeigneter Fällungen statt.

Zur Entfernung des Eisens aus der Lösung wurde eine Fällung als Akaganeit entwickelt, da die Fällung als Jarosit neben Sulfat ein Alkalimetallion benötigt, wodurch sich neben Jarosit auch Seltenerddoppelsulfate bilden würden. Hämatit kam aus wirtschaftlichen Gründen nicht in die nähere Auswahl, da die Reaktion nur unter hohem Druck in einem Autoklav durchführbar ist. Eine Fällung als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde aufgrund der schlechten Filtrierbarkeit und der starken Einbindung von NE-Metallen nicht in Betracht gezogen. Weitere Vorteile der Akaganeitfällung sind, dass sie kein spezifisches Anion benötigt und sich Eisenrestkonzentrationen von $< 0,05 \text{ g/L}$ erreichen lassen.

Die Fällung des Eisens als Akaganeit erfolgt direkt nach der Laugung durch Oxidation des Fe^{2+} mit H_2O_2 bei einer Temperatur von $80 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$. Der pH-Wert wird während der Reaktion mit Natronlauge zwischen 3 und 4 gehalten, um die frei werdenden Protonen zu neutralisieren. Aufgrund der exothermen Löse- und Fällreaktionen ist bei Verwendung eines isolierten Reaktors fast keine externe Wärmezufuhr notwendig. Eine sehr gute Filtrierbarkeit des Fällprodukts lässt sich erreichen, wenn die Oxidation des Eisens über 60 bis 90 Minuten durchgeführt und die Suspension heiß abfiltriert wird. Der benötigte β -Faktor an H_2O_2 für eine vollständige Oxidation liegt bei 1,3. Aufgrund der sehr feinen Korngrößenverteilung des Akaganeits zwischen $1 \text{ } \mu\text{m}$ (x_{10}) und $10 \text{ } \mu\text{m}$ (x_{90}) ist die Verwendung eines entsprechend feinen Filters notwendig. Die Eisenrestkonzentration im Filtrat liegt zuverlässig unter 5 mg/L . Eine Einbindung von Cobalt und Seltenerdelementen findet kaum statt. Aufgrund des hohen Chloridgehaltes des Akaganeits zwischen 6 und 7 Gew.-% muss der Akaganeit nach jetzigem Kenntnisstand deponiert werden.

Die Cobaltfällung wird mit Natriumhydrogensulfid in einem pH-Bereich zwischen 3 und 4 ausgeführt, da die Seltenerdelemente unter den gewählten Bedingungen keine Sulfide bilden. Eine selektive Fällung des Cobalts als Hydroxid ist nicht möglich, da sich der Fällbereich der

Seltenerdhydroxide mit dem von Cobalhydroxid überschneidet. Die Fällung wird bei Raumtemperatur mit einem β -Faktor von 1,5 ausgeführt. Das Fällprodukt ist einfach zu filtrieren und die erreichbaren Cobalt-Restkonzentrationen liegen unter 1 mg/L. Das Gesamtausbringen an Cobalt in das Cobaltsulfid beträgt ca. 90 %. Da die Cobaltmetallurgie auf sulfidischen Erzen beruht, ist das entstehende Konzentrat problemlos zu verwerten.

Für die Rückgewinnung der Seltenerdelemente aus der von Eisen und Cobalt befreiten Lösung wurden drei Varianten entwickelt, die sich im Trenngrad der Seltenerdelemente unterscheiden.

Im ersten Prozess werden alle Seltenerdelemente gemeinsam durch eine überstöchiometrische Zugabe von Oxalsäure ($\beta = 1,5$) in die Lösung gefällt. Nach Filtration und Waschen lässt sich das Oxalat durch thermische Zersetzung bei 900 °C in ein Oxid umwandeln. Die Gesamtausbeute an Seltenerdelementen liegt bei etwa 90 %.

Im zweiten Prozess erfolgt eine grobe Trennung der Seltenerdelemente durch eine fraktionierte Fällung mit Natriumsulfat und Oxalsäure in leichte (Pr, Nd) und schwere Seltenerdelemente (Tb, Dy). Nach Filtration und Waschen werden die erhaltenen Doppelsulfate, die überwiegend leichte Seltenerdelemente enthalten, mit heißer, konzentrierter Natronlauge in Hydroxide umgewandelt. Die im Filtrat verbliebenen überwiegend schweren Seltenerdelemente werden als Oxalate gefällt und ebenfalls durch Glühen in ihre Oxide überführt.

Diese beiden Prozessvarianten stellen relativ einfache Wege dar, gemischte bzw. vortrennte Seltenerdkonzentrate guter Qualität zu erzeugen. Der praktische Nutzen der Verfahren ist derzeit aber gering, da die momentan betriebenen Anlagen zur Reduktion von Seltenerdelementen nicht auf Mischoxide dieser Art eingestellt sind. Auch eine Einschleusung in vorhandene Separationsanlagen lässt sich ohne Anpassung der komplexen Prozesse nicht durchführen, da jede Solventextraktionsanlage auf ein bestimmtes Mengenverhältnis der Seltenen Erden untereinander eingestellt ist, das über die Zusammensetzung des Erzes vorgegeben wird. Daher wurde eine dritte Verfahrensvariante entwickelt, in der die Seltenerdelemente vollständig in leichte und schwere Seltenerdelemente durch Solventextraktion mit Di-(2-ethylhexyl)phosphonsäure (PC-88A) getrennt werden, was eine Reduktion mit den heute üblicherweise eingesetzten Reduktionsverfahren ermöglichen würde.

Für die Trennung der Seltenerdelemente wurden vier Extraktionssysteme in Erwägung gezogen, die zum einen Tb und Dy bevorzugt vor Pr und Nd extrahieren und zum anderen industriell eingesetzt werden oder wurden. Dabei handelte es sich um folgende Systeme: D2EHPA/HCl, PC-88A/HCl, Versatic Acid 10/HCl und TBP/HNO₃. PC-88A wurde von den vier untersuchten Extraktionsmitteln ausgewählt, da sich mit PC-88A deutlich höhere Trennfaktoren als mit TBP und Versatic Acid 10 erzielen lassen. Im Vergleich zu D2EHPA bewegen sich die erreichbaren

Trennfaktoren in einer ähnlichen Größenordnung, allerdings ist die Extraktion zu deutlich höheren pH-Werten hin verschoben, woraus sich ein geringerer Chemikalienverbrauch ergibt.

Die Untersuchungen zur Solventextraktion mit PC-88A mittels Schütteltests und auf einer Mixer-Settler-Anlage haben ergeben, dass eine gruppenweise Trennung der in NdFeB-Magneten enthaltenen Seltenerdelemente in leichte und schwere Seltenerdelemente mit verhältnismäßig geringem Aufwand möglich ist. Es konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Trennung (4 N Seltenerdreinheit) mit einem 12-stufigen Solventextraktionsprozess (vgl. Abbildung 85) möglich ist, wobei insbesondere der Waschkreislauf noch erhebliches Optimierungspotential durch einen partiellen Rückfluss von Stripplösung anstelle eines pH-gesteuerten Waschkreislaufes aufweist. Die im Vergleich zur Primärproduktion deutlich geringere Anzahl an Trennstufen ist zum einen eine Folge der geringeren Anzahl an Elementen, zum anderen eine Folge der Lücke von vier Elementen zwischen ${}_{60}\text{Nd}$ und ${}_{65}\text{Tb}$, die in der Natur nicht existiert.

Neben der Weiterentwicklung der Solventextraktion bieten die Prozesse auch noch an einigen anderen Stellen Verbesserungspotential.

Ein wichtiger Punkt ist die Senkung des Chemikalienverbrauchs. Da die Lauge nach Auflösung der Magnete einen pH-Wert von < 0 aufweist, besteht hier durch Feinabstimmung die Möglichkeit, den Säurebedarf und damit auch den Verbrauch an Natronlauge bei der Akaganeitfällung etwas zu reduzieren. Eine weitere Möglichkeit zur Einsparung an Chemikalien besteht möglicherweise in einer Kreislaufführung des Oxalats, in dem die Seltenerdoxalate mit Natronlauge unter Gewinnung von Natriumoxalat in Hydroxide umgesetzt werden. Das Natriumoxalat ließe sich somit wieder zur Fällung einsetzen.

Ein nicht unerhebliches Problem der Prozesse im jetzigen Entwicklungsstand ist, dass der Akaganeit deponiert werden muss, was aufgrund des großen Massenstroms hohe Kosten verursacht. Daher sollten weitere Untersuchungen darauf abzielen, entweder einen Verwertungsweg für den Akaganeit zu finden oder die Fällung durch einen alternativen Verfahrensschritt zu ersetzen. Denkbar wäre z. B. eine thermische Zersetzung des Akaganeits zu Hämatit mit gleichzeitiger Salzsäuregewinnung.

Ein weiterer Punkt, der bisher noch nicht untersucht wurde, ist eine Borrückgewinnung bspw. mit Hilfe eines Ionentauschers. Im jetzigen Entwicklungsstand endet ein Großteil des Bors im Abwasser, sodass hier eventuell noch Wertschöpfungspotential vorliegt.

Die genannten Punkte sollen in einem weiteren Forschungsprojekt, das voraussichtlich im März 2015 startet, untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kara, A. Chapman, T. Crichton, P. Willis und N. Morley, „Lanthanide Resources and Alternatives“, Oakdene Hollans Research & Consulting, Aylesbury, 2010.
- [2] C. Sonich-Mullin, „Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling and Associated Environmental Issues“, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 2012.
- [3] D. Schüler, M. Buchert, R. Liu, S. Dittrich und C. Merz, „Study on Rare Earths and Their Recycling“, Öko-Institut e. V., Darmstadt, 2011.
- [4] U. Bast, F. Treffer, C. Thürigen, T. Elwert und F. Marscheider-Weidemann, „Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrantrieben“, in s *Recycling und Rohstoffe*, Bd. 5, Neuruppin, TK Verlag, 2012.
- [5] N. Wiberg, E. Wiberg und A. F. Holleman, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage Hrsg., Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [6] A. Walters, P. Lusty und A. Hill, „Rare Earth Elements“, British Geological Survey, 2011.
- [7] I. McGill und J. Matthey, „Rare Earth Elements“, in s *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [8] C. K. Gupta und N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, 1. Edition Hrsg., Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [9] T. Müller, „Entwicklung eines Recyclingprozesses für Nickel-Metallhydridbatterien“, Shaker Verlag, Aachen, 2004.
- [10] G. B. Haxel, J. B. Hedrick und G. J. Orris, „Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology“, U. S. Geological Survey, 2002.
- [11] W. A. Deer, R. A. Howie und J. Zussman, An Introduction to the Rock Forming Minerals, 2. Edition Hrsg., Harlow: Pearson Education Limited, 1992.
- [12] W. D. Jackson und G. Christiansen, „International Strategic Minerals Inventory Summary Report - Rare-Earth Oxides“, U. S. Geological Survey, Denver, 1993.

- [13] Infomine, „Mining in Russia and CIS,“ 2013. [Online]. Available: <http://www.infomine.com/countries/soir/russia/>. [Zugriff am 25. Juli 2013].
- [14] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger und F. Doyle, „A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions,“ *Minerals Engineering*, Bd. 56, pp. 10-28, 2014.
- [15] C. K. Gupta und N. Krishnamurthy, „Oxide reduction processes in the preparation of rare-earth metals,“ *Minerals & Metallurgical Processing*, Bd. 30, Nr. 1, 2013.
- [16] A. H. Daane, D. H. Dennison und F. H. Spedding, „The preparation of samarium and ytterbium metals,“ *J. Amer. Chem. Soc.*, Bd. 75, pp. 2272-2273, 1953.
- [17] M. Liedtke und H. Elsner, „Seltene Erden,“ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2009.
- [18] H. Elsner, „Kritische Versorgungslage mit schweren Seltenen Erden - Entwicklung "Grüner Technologien" gefährdet?,“ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2011.
- [19] J. Gambogi, „Rare Earths,“ USGS, 2013.
- [20] Metal-Pages, „Metal-Pages,“ 3. Februar 2014. [Online]. Available: <http://www.metal-pages.com/metalprices/rareearths/>. [Zugriff am 3. Februar 2014].
- [21] Technologiemetalle, „Technologiemetalle,“ 3. Februar 2014. [Online]. Available: <http://www.technologiemetalle.org/kurse.php>. [Zugriff am 3. Februar 2014].
- [22] M. Xue, „Metal Pages,“ 12. Dezember 2013. [Online]. Available: www.metal-pages.com. [Zugriff am 12. Dezember 2013].
- [23] G. Winkler, S. Hiden, R. Schwaninger, R. Pomberger und K. P. Sedlazeck, „Kreislaufführung von SEE-haltigen Polierschlämmen,“ in *s DepoTech 2014*, Leoben, 2014.
- [24] T. E. Graedel, „Recycling Rates of Metals - A Status Report,“ United Nations Environmental Programme, Paris, 2011.
- [25] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. van Gerven, Y. Yang, A. Walton und M. Buchert, „Recycling of rare earths: a critical review,“ *Journal of Cleaner Production*, 5. Januar 2013.

- [26] Vacuumschmelze, *Selten-Erd-Dauermagnete VACODYM und VACOMAX*, Hanau: Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, 2012.
- [27] *Magnete*, Gelsenkirchen: Thyssen Krupp, 2006.
- [28] W. Ervens und H. Wilmesmeier, „Magnetic Materials,“ in s *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [29] R. Blank, M. Buchert, T. Elwert, G. Hörnig, T. Klier, F. Marscheider-Weidemann, C. Thürigen und T. Walter, „Abschlussbericht zum Verbundvorhaben "Recycling von Komponenten und strategischen Metallen aus elektrischen Fahrantrieben",“ München, 2014.
- [30] J. W. Lyman und G. R. Palmer, „Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap,“ United States Department of the Interior, Spokane, 1993.
- [31] J. W. Lyman und G. R. Palmer, „Neodymium and iron recovery from neodymium-iron-boron scrap,“ in s *Residues Effluents: Process. Environ. Consid.* , 1992.
- [32] W.-P. Chen, Q.-S. Yang, B.-N. He und J.-X. Liu, „Method for recycling of cobalt from NdFeB scrap,“ *Xiyou Jinshu Yu Yingzhi Hejin*, pp. 55-57, 2006.
- [33] Z.-Q. Liu und H.-J. Chen, „The industrial practice of recycling rare earth from NdFeB scraps,“ *Cailiao Yanjiu Yu Yingyong*, pp. 134-137, 2009.
- [34] J. Li, D. Zhang, X. Xuli und X. Jia, „Method for recycling rare earth elements from NdFeB waste“. China Patent CN 102011020, 2011.
- [35] T. V. Hoogerstraete, S. Wellens, K. Verachtert und K. Binnemans, „Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling,“ *Green Chemistry*, pp. 919-927, 2013.
- [36] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya und M. Goto, „Selective recovery of dysprosium and neodymium ions by a supported liquid membrane based on ionic liquids,“ *Solvent Extraction Research and Development*, pp. 193-198, 2011.
- [37] Y. Xu, L. S. Chumbley und F. C. Laabs, „Liquid metal extraction of Nd from NdFeB scrap,“ *Journal of Materials Research*, November 2000.
- [38] M. Sun, L. Peng, X. Hu, P. Fu, Y. Peng und W. Ding, „Method for preparation of magnesium-neodymium master alloy with NdFeB magnet scrap“. China Patent CN

103667751, 2014.

- [39] O. Takeda, T. H. Okabe und Y. Umetsu, „Phase equilibrium of the system Ag–Fe–Nd, and Nd extraction from magnet scraps using molten silver,“ *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 305-313, 2004.
- [40] T. Saito, H. Sato, S. Ozawa, J. Yu und T. Motegi, „The extraction of Nd from waste Nd-Fe-B alloys by the glass slag method,“ *J. Alloys Compd.*, Nr. 353, pp. 189-193, 2003.
- [41] Y. Mochizuki, N. Tsubouchi und K. Sugawara, „Selective Recovery of Rare Earth Elements from Dy containing NdFeB Magnets by Chlorination,“ *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 19. April 2013.
- [42] C. K. Gupta und T. K. Mukherjee, *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, Bd. II, Boca Raton: CRC Press, 1990.
- [43] A. A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials - Properties and Applications*, 1. Edition Hrsg., Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [44] G. M. Ritcey, *Solvent Extraction - Principles and Applications to Process Metallurgy*, 2. Edition Hrsg., Bd. 1, Ottawa: G. M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006.
- [45] F. Habashi, *A Textbook of Hydrometallurgy*, Quebec: Metallurgie Extractive Quebec, Enr., 1993.
- [46] S. Agatzini, A. Kontopoulos, P. Maraboutis und A. Xenidis, „Removal of iron from iron-nickel-cobalt solutions by precipitation and solvent extraction techniques,“ in *s Iron control in hydrometallurgy*, Chichester, 1986.
- [47] T. T. Chen und L. J. Cabri, „Mineralogical overview of iron control in hydrometallurgical processing,“ in *s Iron Control in Hydrometallurgy*, Chichester, 1986.
- [48] M. Okrusch und S. Matthes, *Mineralogie*, Berlin: Springer, 2005.
- [49] L. Hartinger, *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*, 2. Auflage Hrsg., München: Hanser Verlag, 1991.
- [50] N. N. Soe, L. T. Shwe und K. T. Lwin, „Study on Extraction of Lanthanum Oxide from Monazite Concentrate,“ *Engineering and Technology*, pp. 135-138, 20 October 2008.

- [51] A. E. Lewis, „Review of metal sulphide precipitation,“ *Hydrometallurgy*, Nr. 104, pp. 222-234, 2010.
- [52] M. Kul, Y. Topkaya und I. Karakaya, „Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite,“ *Hydrometallurgy*, Bd. 93, pp. 129-135, 2008.
- [53] R. D. Abreu und C. A. Morais, „Purification of rare earth elements from monazite sulfuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide,“ *Minerals Engineering*, Bd. 23, pp. 536-540, 2010.
- [54] I. Van de Voorde, „Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane technologies,“ Ghent, 2008.
- [55] G. M. Ritcey, *Solvent Extraction - Principles and Applications to Process Metallurgy*, 2. Edition Hrsg., Bd. 2, Ottawa: G. M. Ritcey & Associates Incorporated, 2006.
- [56] T. Sato, „Liquid-Liquid Extraction of Rare-Earth Elements from Aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds,“ *Hydrometallurgy*, Bd. 22, pp. 121-140, 1989.
- [57] N. V. Thakur, D. V. Jayawant, N. S. Iyer und K. S. Koppiker, „Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC 88A,“ *Hydrometallurgy*, pp. 99-108, 1993.
- [58] C. G. Brown und L. G. Sherrington, „Solvent Extraction Used in Industrial Separation of Rare Earths,“ *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Bd. 29, pp. 193-209, 1979.
- [59] S. L. Mishra, H. Singh und C. K. Gupta, „Simultaneous purification of dysprosium and terbium from dysprosium concentrate using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester as extractant,“ *Hydrometallurgy*, Bd. 56, pp. 33-40, 2000.
- [60] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas und G. R. Choppin, *Solvent Extraction Principles and Practice*, New York, Basel: Marcel Dekker, 2004.
- [61] *Versatic 10*, Resolution Performance Products, 2002.
- [62] D. K. Singh, H. Singh und J. N. Mathur, „Extraction of rare earth and yttrium with high molecular weight carboxylic acids,“ *Hydrometallurgy*, Bd. 81, pp. 174 - 181, 2006.
- [63] D. J. Bauer, „Extraction and separation of selected lanthanides with tertiary amine,“ United

States Department of the Interior, Washington, 1966.

- [64] M. Aguilar und J. L. Cortina, *Solvent Extraction and Liquid Membranes*, Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [65] E. Müller, R. Berger, E. Blass und D. Sluyts, „Liquid-Liquid Extraction,“ in s *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 2005.
- [66] J. Law, *Liquid-Liquid Extraction Equipment*, Las Vegas: Idaho National Laboratory, 2011.
- [67] A. N. Zelikman, O. E. Krein und G. V. Samsonov, *Metallurgy of Rare Metals*, Washington, D. C.: Israel Program for Scientific Translations, 1966.
- [68] W. Feitknecht und P. Schindler, „Solubility product of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution,“ *Pure Appl. Chem.*, Bd. 6, pp. 130 - 199, 1963.
- [69] E. Paterson, R. Swaffield und D. R. Clark, „Thermal decomposition of synthetic Akaganeite,“ *Thermochimica Acta*, Bd. 54, pp. 201-211, 1982.
- [70] J. D. Donaldson und D. Byersmann, „Cobalt and Cobalt Compounds,“ in s *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [71] K. A. Gschneidner und F. W. Calderwood, „The Dy–Nd (Dysprosium–Neodymium) system,“ *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Bd. 3, Nr. 3, pp. 348-350, Dezember 1982.
- [72] T. Elwert, D. Goldmann, F. Schmidt und R. Stollmaier, „Hydrometallurgical Recycling of Sintered NdFeB Magnets,“ *World of Metallurgy - ERZMETALL*, Bd. 66, Nr. 4, pp. 209-219, 2013.
- [73] F. Walachowicz, A. March, S. Fiedler, M. Buchert, J. Sutter und C. Merz, „Verbundprojekt: Recycling von Elektromotoren; Teilprojekt: Ökobilanz der Recyclingverfahren,“ Siemens AG, Öko-Institut e. V., Berlin, Darmstadt, 2014.